

SÉRIE A, N° 3202

N° D'ORDRE :

4074

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE LENSEN

1^{re} THÈSE. — SUR LA SUBSTITUTION DANS QUELQUES FERRITES
SPINELLES DES IONS FERRIQUES PAR DES IONS
VANADIUM ET GALLIUM TRIVALENTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 février 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*

WYART
MICHEL..... } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959

SÉRIE A, N° 3202

N° D'ORDRE :

4074

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

MAURICE LENSEN

1^{re} THÈSE. — SUR LA SUBSTITUTION DANS QUELQUES FERRITES
SPINELLES DES IONS FERRIQUES PAR DES IONS
VANADIUM ET GALLIUM TRIVALENTS.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 28 février 1958 devant la Commission d'examen.

MM. CHAUDRON..... *Président.*

WYART } *Examineurs.*
MICHEL..... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1959



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.
FOCH	T	Mécanique physique et expérimentale.	GALLIEN	T	Embryologie.
PAUTHENIER	T	Électrotechnique générale	EICHHORN	T	Biologie végétale (P.C.B.)
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	DE CUGNAC	T	Biologie végétale (P.C.B.)
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées.	M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.
GARNIER	T	Géométrie supérieure.	THELLIER	T	Physique du Globe.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	L'HÉRITIER	T	Génétique.
LAUGIER	T	Physiologie générale.	GRIVET	T	Radioélectricité.
M. CURIE	T	Physique (P.C.B.).	PONCIN	T	Mécanique des fluides.
BARRABÉ	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
G. DARMOIS	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.	QUELET	T	Chimie organique.
J. BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PLANTEFOL	T	Botanique.	CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	CUVILLIER	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JUNG	T	Pétrographie.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	WIEMANN	T	Chimie organ. structurale.
WYART	T	Minéralogie.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
TEISSIER	T	Zoologie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère
MANGENOT	T	Biologie végétale.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	M. PRUVOST	T	Géologie.
MONNIER	T	Physiologie des fonctions.	AMIEL	T	Chimie (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Géologie.	HOGART	T	Minéralogie.
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	J.-P. MATHIEU	T	Physique (P.C.B.).
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
LAFFITTE	T	Chimie générale.	MAY	T	Biologie animale (P.C.B.)
FAVARD	T	Mécanique générale.	CHOQUET	T	Calcul diff. et intégral.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FELDMANN	T	Biologie (P.C.B.).
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (P.C.B.).	GUINIER	T	Physique (P.C.B.).
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	JOST	T	Biologie (P.C.B.).
P. DRACH	T	Zoologie.	FORTET	T	Calcul des probabilités.
KASTLER	T	Physique.	SCHWARTZ	T	Méthodes mathématiques de la Physique.
EPHRAÏM	T	Génétique.	CHOUARD	T	Physiologie végétale.
WURMSER	T	Biol. physico-chimique.	MALAVARD	T	Aviation.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
GAUTHIERET	T	Biologie végétale (P.C.B.)	NORMANT	T	Chimie (P.C.B.).
LUCAS	T	Recherches physiques.	BÉNARD	T	Chimie (P.C.B.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	BUVAT	T	Botanique (E.N.S.).
ARNULF	T	Optique appliquée.	DUGUÉ	T	Statistiques mathématiques.
MAX MORAND	T	Physique.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
SOLEILLET	T	Physique.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
DANJON	T	Astronomie.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
FROMAGEOT	T	Chimie biologique.	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
LAPORTE	T	Physique générale et Radioactivité.	CHADEFAUD	T	Botanique.
JANET	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON	T	Physiologie générale.
			SALEM	T	Mathématiques générales.
			LELONG	T	Mathématiques générales.
			DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.

PROFESSEURS (suite)

EHRESMANN	T	Topologie algébrique.	BRUSSET	Chimie (P.C.B.).
FRANÇON		Physique (M.P.C.).	M. LEVY	Physique théorique.
GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	LENORMANT	Physiologie
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.).	M ^{me} CHAIX	Chimie biologique.
PISOT	T	Calcul des probabilités.	M ^{me} HUREL-PY ...	Biologie végétale (P.C.B.)
E. ROCH		Géologie.	PIAUX	Chimie (P.C.B.).
SCHATZMANN		Astrophysique.	BRUN	Mécanique expérimentale des fluides.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	LEDERER	Chimie biologique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	M ^{me} DUBREIL-JACO-	
JOLIOT	T	Physique nucléaire et radioactivité.	TIN	Mathématiques.
LENNUIER		Physique (P.C.B.).	M ^{me} LELONG - FER-	
RIZET		Génétique.	RAND	Mathématiques (E.N.S.).
ROUTHIER		Géologie appliquée.	BELLAIR	Géologie (S.P.C.N.).
M ^{me} TONNELAT ...		Théories physiques.	COTTE	Physique (M.P.C.).
DIXMIER		Mathématiques (M.P.C.).	J. DUBOIS	Chimie.
SOUCHAY		Chimie (P.C.B.).	LAMOTTE	Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN		Physique (P.C.B.).	LE ROLLAND	Mécanique des fluides.
			MICHEL	Chimie (S.P.C.N.).
			OLMER	Énergétique générale.

Secrétaire Général C. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MON MAÎTRE

MONSIEUR ANDRÉ MICHEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse et profonde gratitude

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MA FEMME

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance*

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici ma profonde et respectueuse reconnaissance à mon Maître, M. A. Michel, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, qui non seulement dirigea mes recherches mais aussi me témoigna toujours un intérêt constant en me prodiguant conseils et encouragements.

Je prie M. G. Chaudron, Membre de l'Institut, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de ma déférente gratitude pour s'être intéressé à mes travaux et m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Je remercie M. H. Lefebvre, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, pour l'intérêt qu'il me témoigna durant tout mon séjour dans les laboratoires de recherches de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

J'adresse à M. P. Poix avec qui j'ai souvent collaboré et à Mme Choain mes sincères remerciements.

SUR LA SUBSTITUTION DANS QUELQUES FERRITES SPINELLES DES IONS FERRIQUES PAR DES IONS VANADIUM ET GALLIUM TRIVALENTS (*)

Par MAURICE LENSEN

SOMMAIRE

INTRODUCTION.

Chapitre premier.

Propriétés cristallographiques des spinelles.

Propriétés magnétiques des spinelles.

Chapitre II.

Préparation des produits.

Méthodes d'étude.

Chapitre III.

Système V_2O_3MO ($M = Mn, Fe, Co$).

Système $V_2O_3MnO - Fe_2O_3MnO$.

Système $V_2O_3FeO - Fe_2O_3FeO$.

Système $V_2O_3CoO - Fe_2O_3CoO$.

Chapitre IV.

Système Ga_2O_3MO ($M = Mn, Fe, Co$).

Système $Ga_2O_3MnO - Fe_2O_3MnO$.

Système $Ga_2O_3FeO - Fe_2O_3FeO$.

Système $Ga_2O_3CoO - Fe_2O_3CoO$.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

BIBLIOGRAPHIE.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 28 février 1958 devant la Commission d'examen.

INTRODUCTION

Les réactions dans l'état solide sont depuis quelques années l'objet de travaux de plus en plus nombreux. Des Congrès et Colloques internationaux ont permis, par les recherches présentées et les discussions qui suivirent, d'envisager de façon nouvelle les échanges d'ions entre cristaux et les migrations d'ions à l'intérieur d'une phase. L'usage de méthodes d'investigations nombreuses et précises parmi lesquelles la spectrographie aux rayons X et surtout les déterminations de propriétés magnétiques a facilité l'étude des transformations se produisant à l'état solide.

Parmi les nombreux composés étudiés les ferrites et surtout les ferrites spinelles occupent une place privilégiée. Ces ferrites ont en effet une importance capitale tant au point de vue de leurs applications en radiotechnique qu'au point de vue de l'apport qu'ils ont fait à nos connaissances sur la structure de l'état solide et sur le magnétisme.

Les études déjà entreprises sur les spinelles ont permis de définir un certain nombre de leurs propriétés. Au point de vue structure ils appartiennent tous au système cubique à faces centrées. Les ions oxygène délimitant deux sortes de sites cristallographiques : il sera possible suivant la répartition des cations dans ces sites d'avoir des spinelles directs, inverses ou mixtes. Au point de vue magnétisme, Néel, par extension de sa théorie de l'antiferromagnétisme, a apporté de la clarté dans ce domaine en montrant que le ferromagnétisme des ferrites était dû à des interactions indirectes et que les ferrites sont en fait des « ferrimagnétiques ». Ces interactions ont pour effet de provoquer un couplage antiparallèle entre les moments des ions des deux sites cristallographiques.

L'ensemble des théories sur les spinelles a suscité de nombreux travaux de vérification. Les recherches entreprises ont surtout porté sur la substitution des ions bivalents. La substitution des ions ferriques a été jusqu'ici assez peu étudiée. Les travaux existant montrent que c'est surtout dans le cas du ferrite de nickel que l'on a substitué les ions Fe^{3+} . Cette substitution fut faite par les ions Al^{3+} , In^{3+} , Ga^{3+} , Sc^{3+} . Pour les autres spinelles on a seulement étudié la substitution des ions Fe^{3+} par Al^{3+} dans les ferrites de fer et de magnésium et par des ions Cr^{3+} dans les ferrites de fer et de manganèse.

Nous avons essayé d'apporter une nouvelle contribution à cette étude en étudiant la substitution des ions Fe^{3+} dans la magnétite, le ferrite de cobalt et le ferrite de manganèse, par des ions V^{3+} et Ga^{3+} . Ce travail nous a conduit à préparer et à étudier une nouvelle série de spinelles de formule $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MO}$ où $\text{M} = \text{Fe}^{2+}$, Mn^{2+} , Co^{2+} .

Nous nous sommes attaché dans cette étude à déterminer les propriétés magnétiques et les paramètres cristallins des ferrites substitués étudiés. Nous avons employé :

— l'analyse par rayons X pour déterminer la structure et le paramètre des produits formés ;

— l'analyse thermomagnétique pour suivre l'évolution des propriétés magnétiques en fonction de la température ;

— la détermination des moments magnétiques pour préciser la position des cations dans le motif cristallin.

Notre travail se divise en quatre parties :

I. — *Notions théoriques cristallographiques et magnétiques sur les spinelles.*

II. — *Techniques opératoires.*

III. — *Étude de la substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+} dans les ferrites de fer, de cobalt et de manganèse.*

IV. — *Étude de la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Ga^{3+} dans les ferrites de fer, de cobalt et de manganèse.*

CHAPITRE PREMIER

Notions théoriques cristallographiques et magnétiques sur les spinelles.

L'interprétation de nos résultats faisant constamment appel aux propriétés cristallographiques et magnétiques des ferrites, nous allons dans ce chapitre étudier du point de vue théorique ces propriétés. Nous résumerons successivement ce que l'on sait des propriétés cristallographiques des spinelles puis des propriétés magnétiques.

I. — *Propriétés cristallographiques des spinelles.*

Le réseau cristallin du « spinelle » MgAl_2O_4 et des composés chimiques de formule générale $\text{MeMe}'_2\text{O}_4$, où Me est un ion bivalent et Me' un ion trivalent, est bien connu. Les premiers travaux sur la structure de MgAl_2O_4 et Fe_3O_4 furent l'œuvre de W. H. Bragg (1) et Nishikawa (2).

Le cube élémentaire contient 8 « molécules » et 32 oxygènes. Ces derniers sont à peu près en contact les uns des autres et forment un sous-réseau cubique à faces centrées. Les huit ions Me et les seize

ions Me' se logent dans les sites cristallographiques délimités par les oxygènes. Cette structure peut se représenter par la figure 1a.

Le fait important dans cette structure est qu'il existe deux sortes de sites où viennent se placer les ions Me et Me' . Dans les sites tétraédriques ou sites A les cations sont entourés par quatre oxygènes, dans les sites octaédriques ou sites B ils sont entourés par six oxygènes. Nous aurons dans l'édifice cristallin un site tétraédrique pour deux sites octaédriques, soit par maille huit sites tétraédriques et seize octaédriques. Il est commode, pour placer ces sites dans la maille, d'effectuer une translation d'une demi arête et de diviser la maille en huit cubes élémentaires identiques d'arête $a/2$. La figure 1b montre le cube obtenu après une translation de $a/2$ et indique les positions des sites octaédriques et tétraédriques.

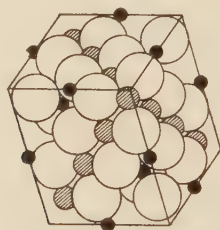


Fig. 1 a.

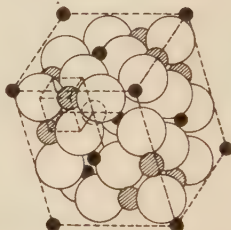


Fig. 1 b.

Les sphères noires représentent les ions en position tétraédrique, les sphères hachurées les ions en position octaédrique, les grandes sphères les ions oxygènes.

L'existence de deux sites différents va avoir pour conséquence que les cations Me et Me' pourront suivant leur rayon atomique, leur charge électrique se répartir dans l'un ou l'autre site. Suivant la répartition des cations le spinelle sera :

— normal ou direct avec un ion trivalent dans chaque site octaédrique et un ion bivalent dans chaque site tétraédrique. Cette distribution peut s'indiquer dans la formule que nous écrirons :



— inverse avec un ion bivalent dans les sites octaédriques, un ion trivalent dans les sites octaédriques et un dans les sites tétraédriques. La formule dans ce cas s'écrira :



— « intermédiaire » ou « mixte » avec une répartition des ions- bi et

trivalents à la fois dans les sites tétraédriques et dans les sites octaédriques. La formule de ce type de composé sera de la forme :



où x représente la fraction d'ions trivalents Me' dans les sites A ou sites tétraédriques.

Cette dernière formule peut représenter une organisation quelconque des cations :

- pour $x = 1$ le spinelle est inverse,
- pour $x = 0$ le spinelle est normal,
- pour $x = 0,66$ le spinelle est statistiquement désordonné.

La détermination du type auquel appartient un spinelle peut être faite grâce à des mesures d'intensité de raies de diffraction X en utilisant par exemple la méthode de Bertaut (3). Cet auteur détermine la fraction d'ions trivalents occupant les sites A par des mesures du rapport des intensités des raies 400 et 220 ou 400 et 422. Sa notation des spinelles, différente de celle de Néel que nous avons adoptée est de la forme :



La comparaison entre les deux formules montre que l'on a : $2\lambda = X$. Les valeurs $\lambda = 0$, $\lambda = 1/3$ et $\lambda = 1/2$ correspondent respectivement aux spinelles normaux, statistiquement désordonnés et inverses.

Pour la détermination des intensités de raies le tableau suivant qui classe les plans cristallographiques en six catégories (première colonne) est d'un usage commode : la deuxième colonne donne pour chaque catégorie la valeur correspondante de $(h^2 + k^2 + l^2)$. Les colonnes suivantes indiquent les coefficients par lesquels on doit multiplier les facteurs atomiques de l'oxygène et des ions placés en A et B dans le calcul du facteur de structure F calculé.

Catégories	$h^2 + k^2 + l^2$	Oxygènes	Sites A	Sites B	F_1
a	$32n$	4	I	2	0
b	$16n + 11$		$\sqrt{2}/2$	1	$-(\sqrt{2} - 1)$
c	$16(2n + 1)$	4	-1	2	4
d	$32n + 12$	-4		2	2
e	$16n + 8$		I		-2
f	$16n + 3$		$-\sqrt{2}/2$	1	$(\sqrt{2} + 1)$

Prenons par exemple le plan 400 pour lequel $h^2 + k^2 + l^2 = 16$, il appartient à la catégorie c ($n = 0$), pour laquelle interviennent quatre

oxygènes, un ion en site A, deux ions en site B. Le facteur de structure du plan 400 sera donc :

$$F_{400} = 4f_0 - f_A + 2f_B \quad (1)$$

en désignant par :

f_0 le facteur de structure atomique de l'oxygène,
 f_A le facteur de structure de l'ion placé dans les sites A,
 f_B le facteur de structure de l'ion placé dans les sites B.

Plusieurs cas peuvent se présenter :

a) Le spinelle est normal, les ions Me^{3+} sont dans les sites B, l'ion Me^{2+} dans le site A :

$$F_{400} = 4f_0 + 2f_{\text{Me}^{3+}} - f_{\text{Me}^{2+}}. \quad (2)$$

b) Le spinelle est inverse, les ions Me^{3+} sont en A et B, l'ion Me^{2+} en site B :

$$\left. \begin{aligned} F_{400} &= 4f_0 - f_{\text{Me}^{3+}} + f_{\text{Me}^{3+}} + f_{\text{Me}^{2+}} \\ F_{400} &= 4f_0 + f_{\text{Me}^{2+}} \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

c) Le spinelle est mixte :

$$\left. \begin{aligned} F &= 4f_0 + 2\lambda f_{\text{Me}^{2+}} + (2 - 2\lambda)f_{\text{Me}^{3+}} - 2\lambda f_{\text{Me}^{3+}} - (1 - 2\lambda)f_{\text{Me}^{2+}} \\ F &= 4f_0 + 2f_{\text{Me}^{3+}} - f_{\text{Me}^{2+}} + 4\lambda(f_{\text{Me}^{2+}} - f_{\text{Me}^{3+}}) \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

Cette dernière formule est évidemment tout à fait générale et s'applique aux trois classes de spinelle pour le plan 400 considéré. On peut d'ailleurs l'écrire sous la forme suivante valable dans tous les cas :

$$F = F_0 + \lambda \Delta F_1 \quad (5)$$

où F_0 est le facteur de structure pour le spinelle normal : dans le cas de la raie 400 considérée :

$$F_0 = 4f_0 + 2f_{\text{Me}^{3+}} - f_{\text{Me}^{2+}}. \quad (6)$$

λ est la fraction d'ions trivalents dans les sites A.

Δ est la différence entre les facteurs de structure de l'ion bivalent et de l'ion trivalent.

F_1 est un facteur de structure dépendant de la catégorie à laquelle appartient la raie considérée. Nous avons dans la dernière colonne du tableau précédent indiqué les valeurs de F_1 pour les différentes catégories de raies. Pour la raie 400, $F_1 = 4$, valeur qui figure dans la formule générale (4).

La méthode de Bertaut (3) consiste à évaluer le rapport entre l'intensité des raies correspondantes aux plans 400 et 220. Ce rapport est égal à :

$$\frac{I_{400}}{I_{220}} = \frac{p_1 F_{400}^2}{p_2 h_{400}^2} \quad (7)$$

où p_1 et p_2 sont les facteurs de multiplicité des plans 400 et 220. En développant cette formule nous aurons :

$$\frac{I_{400}}{I_{220}} = \frac{6 |F_0 + 4\lambda\Delta|^2}{12 |F'_0 - 2\lambda\Delta|^2} \quad (8)$$

Les rapports expérimentaux sont déterminés à partir des intensités des raies 400 et 220. Ces intensités se déduisent des enregistrements microphotométriques par évaluation de l'aire du pic correspondant à la raie considérée. Cette intensité expérimentale doit être corrigée du facteur de polarisation et du facteur de Lorentz, tous deux fonction de l'angle de diffraction et également d'un facteur d'absorption dépendant de la nature du composé, de la forme de l'échantillon, de la section du faisceau et des conditions géométriques du montage.

On compare ce rapport expérimental au rapport théorique calculé à partir des facteurs de structure atomique. Ces facteurs donnés dans les tables doivent être corrigés d'un terme variable suivant les ions considérés et la longueur d'onde utilisée. Ce terme correctif, dû à un effet de dispersion anormal, est donné dans des tables (4).

Une autre méthode de détermination du type de spinelle est la méthode analogique de Verwey et Heilmann (5). Ces auteurs ont constaté qu'il existe une différence de 0,12 Å entre les paramètres des chromites de zinc, de cadmium et ceux des ferrites correspondants. Cette différence n'est plus que 0,05 Å entre les chromites de fer, de manganèse, de cobalt, de nickel et les ferrites correspondants. Compte tenu de la différence des rayons atomiques de Cr^{3+} et de Fe^{3+} on devrait observer une variation de paramètre relativement importante entre chromites et ferrites si tous appartenaient au même type de spinelles. Verwey et Heilmann concluent que les ferrites MeFe_2O_4 où $\text{Me} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} ne peuvent être du même type que les chromites : ceux-ci étant normaux, les ferrites doivent être inverses. Cette hypothèse se vérifie par comparaison des aluminates et des ferrites.

Il ressort des travaux de Verwey et Heilmann, que les ions Fe^{3+} semblent montrer une certaine préférence pour une contribution homopolaire avec un entourage de 4O^{2-} . Le fait que les ferrites de zinc et de cadmium soient directs s'explique facilement si l'on admet que les ions Zn^{2+} et Cd^{2+} ont une préférence plus marquée pour les sites tétraédriques que les ions Fe^{3+} . Cette préférence de Zn^{2+} et Cd^{2+} pour

un entourage tétraédrique est bien connue puisqu'elle existe dans un certain nombre de leurs composés comme ZnO , ZnS , CdO , CdS , etc. D'après Kröger (6) et Kimball (7) l'explication en serait la suivante : Zn^{2+} et Cd^{2+} ont une couche d complète et la distance entre la couche d et la couche s inoccupée est très petite : il y aurait possibilité d'une hybridation de trois électrons de d et d'un électron de s pour former quatre liaisons en position tétraédrique. Ce phénomène doit également se rencontrer pour Ga^{3+} et In^{3+} , ces deux éléments ayant une configuration électronique analogue à celle de Zn^{2+} et Cd^{2+} . Par suite, In^{3+} et Ga^{3+} devraient également avoir une préférence pour les sites tétraédriques.

En conclusion de leurs travaux, Verwey et Heilmann donnent les règles suivantes :

a) les ions trivalents (et tétravalents) en accord avec les lois de l'électrostatique ont une préférence pour les sites octaédriques ;

b) les ions Fe^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} font exception à cette règle et préfèrent les sites tétraédriques ;

c) parmi les ions bivalents, Zn^{2+} et Cd^{2+} ont une préférence pour les sites tétraédriques et pourraient dans ce cas contrecarrer la préférence des ions Fe^{3+} , Ga^{3+} et In^{3+} pour ces sites.

II. — *Propriétés magnétiques des spinelles.*

Pour interpréter les propriétés magnétiques des ferrites nous ne pouvons mieux faire que de reprendre la théorie de Néel (8) qui suffit à expliquer les propriétés observées. Le problème général consiste à étudier les propriétés magnétiques d'un composé comprenant des ions magnétiques répartis suivant deux sites : les sites tétraédriques ou sites A et les sites octaédriques ou sites B. Ces ions sont caractérisés magnétiquement par le nombre quantique j et le facteur de Landé g ; leur moment magnétique élémentaire est égal à $\mu_B j g$ en désignant par μ_B le magnéton de Bohr. Pour un ion-gramme le moment M à la saturation absolue sera donné par :

$$M = N g j \mu_B$$

où N est le nombre d'Avogadro.

Exprimé en magnéton de Bohr le moment ionique sera $g j$, en négligeant la contribution orbitale. Nous avons groupé dans un tableau les valeurs de j pour un certain nombre d'ions. La valeur de g est en général voisine de 2 pour un grand nombre de corps.

1) THÉORIE DE NÉEL. — Pour un spinelle ferromagnétique, la base de la théorie de Néel repose sur le fait qu'il existe une interaction négative entre les moments des ions occupant les sites tétraédriques

Numéro atomique de l'ion										Electrons 3d	Electrons célibataires	j
23	24	25	26	27	28	29	30	31				
V ⁴⁺									1	1	0,5	
V ³⁺									2	2	1	
V ²⁺	Cu ³⁺								3	3	1,5	
V ⁺	Cu ²⁺	Mn ³⁺							4	4	2	
		Mn ²⁺	Fe ³⁺	Co ⁴⁺					5	5	2,5	
			Fe ²⁺	Co ³⁺	Ni ⁴⁺				6	4	2	
				Co ²⁺	Ni ³⁺				7	3	1,5	
					Ni ²⁺				8	2	1	
						Cu ²⁺			9	1	0,5	
						Cu ⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺	10	0	0	

(sites A) et ceux des ions des sites octaédriques (sites B), c'est-à-dire que les deux moments se placent antiparallèlement : le moment par molécule sera égal à la différence entre le moment résultant des ions placés dans les sites A et celui des ions placés dans les sites B.

Si nous prenons le cas de la magnétite Fe_3O_4 , spinelle inverse, nous aurons comme moment résultant en prenant $g = 2$:

$$(\mu + \mu) - \mu \text{ soit } \begin{array}{cc} (5 + 4) - 5 = 4\mu_B \\ \text{Sites B} \quad \text{Sites A} \end{array}$$

$$\text{Fe}^{3+} \text{ Fe}^{2+} \text{ Fe}^{3+}$$

en bon accord avec les résultats expérimentaux (9, 10, 11, 12). En utilisant la notation de Néel, nous écrirons la formule des spinelles sous la forme générale :



La théorie de Néel, qui, dans le cas des ferrites, a généralisé l'approximation du champ moléculaire, permet d'écrire, en supposant qu'il n'y a qu'une seule espèce d'ions magnétiques :

$$x_a + x_b = 1 \quad (9)$$

où x_a représente la fraction d'ions magnétiques dans les sites A et où x_b représente la fraction d'ions magnétiques dans les sites B.

Dans le cas d'une structure presque idéalement inversée $x_a \ll x_b$.

En désignant par M_A , M_B et M le moment magnétique d'un ion placé dans un site A, dans un site B et d'un ion considéré indépendamment de sa place on a :

$$M = x_a M_A + x_b M_B. \quad (10)$$

Sur les ions placés en A agit un champ h_A donné par :

$$h_A = n(\alpha x_a M_A - x_b M_B). \quad (11)$$

Sur les ions placés en B agit le champ h_B :

$$h_B = n(\beta x_b M_B - x_a M_A). \quad (12)$$

n est une constante positive relative à l'intégrale d'échange A-B :

α , est proportionnel à l'interaction A-A,

β , est proportionnel à l'interaction B-B.

Les vecteurs M_B et M_A ont des directions opposées (interactions négatives entre sites A et sites B) ; en substituant les valeurs absolues dans les formules (11) et (12) on obtient :

$$h_A = n(\alpha x_a M_A + x_b M_B) \quad (13)$$

$$h_B = n(\beta x_b M_B + x_a M_A). \quad (14)$$

La théorie de Néel prévoit différentes formes de courbes de variation de l'aimantation en fonction de la température suivant la valeur du rapport x_a/x_b .

Un cas simple est réalisé si $h_A = h_B$, c'est-à-dire quand :

$$\alpha x_a M_A + x_b M_B = \beta r_b M_B + x_a M_A. \quad (15)$$

A toute température $M_B = M_A$. Si :

$$\alpha x_a + x_b = \beta x_b + x_a, \quad (16)$$

$$x_a(1 - \alpha) = x_b(1 - \beta), \quad (17)$$

$$x_a(1 + |\alpha|) = x_b(1 + |\beta|), \quad (18)$$

en supposant α et β négatifs.

Le cas se présente si l'on a :

$$x_a \neq x_b \quad \alpha \neq \beta$$

ou :

$$x_a \neq x_b \quad \alpha \ll 1 \quad \text{et} \quad \beta \ll 1.$$

A ce cas correspondent les courbes b , d ou f de la figure 2.

Des variations anormales de l'aimantation avec la température peuvent se produire si l'on a :

$$x_a(1 - \alpha) \gg x_b(1 - \beta). \quad (19)$$

$$x_a(1 - \alpha) \ll x_b(1 - \beta). \quad (20)$$

(19) est réalisé si α est négatif et β positif. Dans ce cas la saturation augmente avec la température pour ensuite diminuer et disparaître vers le point de Curie (courbe *c*). Si (20) est valable, Néel prévoit un changement de signe de l'aimantation avec la température (courbe *e*).

Si α et β sont négatifs et si $\alpha\beta > 1$ il n'y aura pas d'aimantation

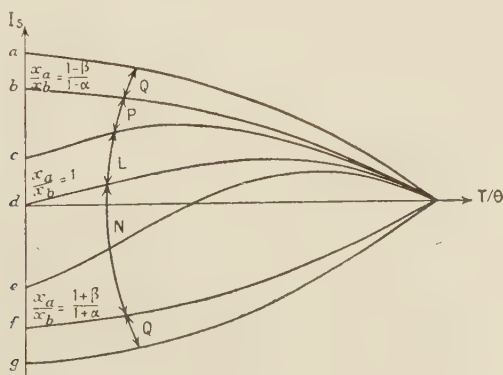


Fig. 2.

spontanée : un cas intéressant est celui où l'on se rapproche de cette limite et où α et β sont presque égaux. On a alors une courbe très aplatie comme on l'a observé pour des cristaux mixtes du ferrite de zinc avec la magnétite (13).

Ces différents types de courbes sont groupés dans le schéma précédent (fig. 2).

II) CAS DE MOMENTS NON PARALLÈLES DANS CHAQUE SITE. — Jusqu'ici nous avons envisagé le cas où les moments élémentaires des ions dans les sites A et B sont parallèles. Néel a montré que l'état d'énergie minimum dû au champ moléculaire à 0° K n'est pas nécessairement celui pour lequel tous les moments ioniques dans chaque site sont parallèles. On peut considérer deux possibilités suivant le site dans lequel les moments ne sont pas disposés parallèlement. A l'intérieur du réseau formé par les sites A, par exemple, certains sites seront occupés par un ion avec un moment ionique orienté dans une certaine direction, d'autres par un autre ion dont le moment ionique sera orienté dans une direction différente : nous distinguerons dans les sites A des sites A' et des sites A''. De même dans les sites B nous aurons des sites B' et des sites B''.

Yafet et Kittel (14) ont montré qu'un état d'énergie minimum est obtenu quand les moments ioniques élémentaires forment un arrangement ordonné soit dans les réseaux A' et A'' ou dans les réseaux B' et B''. Un cas simple peut être envisagé en considérant que dans chacun des sous-réseaux A', A'', B', B'' les moments ioniques élémentaires sont parallèles, mais les moments résultants de A' et A'' (ou B' et B'') forment un angle entre eux.

Les différentes possibilités d'arrangement sont schématisées dans la figure 3.

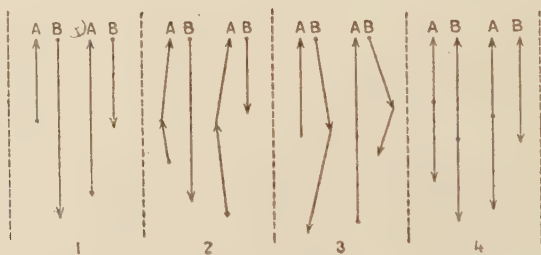


Fig. 3. — 1. Interaction AA et BB très faible devant l'interaction AB. 2. Interaction AA comparable à AB et interaction BB très faible. 3. Interaction AA très faible par rapport à AB et BB comparable à AB. 4. Interaction AA et BB très grande devant AB. Ce dernier cas ne se rencontre pas dans la pratique quand un seul type d'ion magnétique est présent, la géométrie des spinelles favorisant l'interaction AB.

Dans ces différents cas, le moment résultant M sera donné par les formules :

$$M = x_b M_B - x_a M_A \sin \varphi \quad (21)$$

$$M = x_b M_B \sin \psi - x_a M_A \quad (22)$$

où $180 - 2\varphi$ et $180 - 2\psi$ sont les angles entre les directions des moments magnétiques dans chacun des sites.

Considérons le cas 2 de la figure 3 : le champ moléculaire en A' dû au réseau B et au réseau A'' a pour résultante :

$$n(x_b M_B + \alpha_2 x_a M_{a'}) = n \alpha_2 x_a M_{a'} \quad (23)$$

où $-\alpha_2$ est le rapport des interactions $A'A''/AB$.

Comme l'angle entre $\vec{h}_{A'}$ et $\vec{h}_{A''}$ est $180 - 2\varphi$ on a :

$$\sin \varphi = \frac{-x_b M_B}{\alpha_2 x_a M_A} \quad (24)$$

par substitution en (21) on a :

$$M = x_b M_B \left(1 + \frac{1}{\alpha_2} \right) \quad (25)$$

de même :

$$M = -x_a M_A \left(1 + \frac{1}{\gamma_2} \right) \quad (26)$$

où $-\gamma_2$ est le rapport des interactions $B'B''/AB$.

Dans le cas de spinelle ne contenant qu'un seul ion magnétique, la géométrie des spinelles favorisant les interactions AB, les coefficients α_2 et γ_2 restent faibles.

Dans un spinelle contenant deux types d'ions magnétiques M_1 et M_2 , les interactions $M_1 - M_1$, $M_1 - M_2$, $M_2 - M_2$ peuvent être très différentes. Il est possible dans ce cas que l'on trouve pour $|\gamma_2|$ des valeurs supérieures à 1.

Ayant dans notre travail employé les symboles m_a et m_b pour désigner les moments des sites A et des sites B nous pouvons écrire :

$$m = m_b - m_a \sin \varphi = + m_b (1 + 1/\alpha_2). \quad (27)$$

$$m = m_b \sin \psi - m_a = - m_a (1 + 1/\gamma_2). \quad (28)$$

Il faut remarquer que lorsque les spinelles contiennent plusieurs ions magnétiques il devient nécessaire de faire intervenir d'autres interactions. Dans le cas de deux ions différents placés à la fois dans les deux sites il faut faire intervenir dix intégrales d'échanges. Avec ce nombre élevé de paramètres, il devient impossible de donner des résultats à moins d'admettre certaines simplifications. Niessen (15), en particulier, a modifié la théorie de Néel en introduisant trois inter-

actions différentes : n , n' et n'' mais en admettant par contre un certain nombre de simplifications; par exemple α et β sont constants pour les trois interactions. De plus $nn'' = n'^2$, $g_1 = g_2$, etc.

III) SUPERÉCHANGE. — La théorie élémentaire ne suffisant pas à expliquer tous les phénomènes observés dans les ferrites où en particulier un ion oxygène sépare les ions ferriques placés en A et en B et où cependant existe une interaction AB très grande, Néel a émis l'hypothèse que des interactions entre des ions métalliques peuvent se produire par l'intermédiaire des ions oxygènes et a désigné ce phénomène sous le nom de « superéchange ». Ces liaisons indirectes sont probablement fonction de plusieurs facteurs parmi lesquels on peut citer la charge électrique, la disposition géométrique, la distance des cations voisins ainsi que l'angle de deux liaisons $M - O - M$. L'état actuel de la théorie ne permet malheureusement pas de conclure de façon définitive sur ce mécanisme ni de le faire intervenir dans l'explication des propriétés des spinelles : c'est pourquoi nous nous bornerons à appliquer la théorie élémentaire.

CHAPITRE II

Techniques opératoires.

Dans ce chapitre nous étudierons les différentes techniques que nous avons employées tant pour la préparation de nos produits que pour leur étude. Ce chapitre se divisera en deux parties :

- 1) Préparation des produits.
- 2) Méthodes d'étude: dans un deuxième paragraphe nous rappellerons les caractères des trois méthodes principales :

- a) Analyse aux rayons X.
- b) Analyse thermomagnétique.
- c) Mesure des moments magnétiques.

1. — Préparation des produits.

Toutes nos solutions solides ont été obtenues par recuit de mélanges des ferrites avec les vanadites ou gallates correspondants, ces mélanges étant préparés par pesée de quantités connues et calculées de chaque constituant.

Le premier stade de nos préparations consistait à obtenir les vanadites et les gallates qui furent synthétisés à partir des oxydes correspondants.

a) PRÉPARATION DES OXYDES. — Fe_2O_3 est préparé à partir de $(NO_3)_3Fe$ de pureté garantie, par double précipitation par NH_4OH , lavage jusqu'à disparition des sels ammoniacaux, séchage à 110° , calcination à 900° jusqu'à poids constant, puis broyage et tamisage au tamis 200.

V_2O_3 est préparé soit par réduction de V_2O_5 par l'hydrogène à 900° , soit par réduction du métavanadate d'ammonium par l'hydrogène à 900° . Dans les deux cas il est indispensable pour obtenir un produit pur d'effectuer deux réductions avec un broyage du produit entre chaque opération, broyage qui assure une bonne homogénéisation.

Le diagramme du produit correspond à celui de V_2O_3 avec des valeurs de paramètres en bon accord avec celles données par la littérature.

Ga_2O_3 . — Nous avons employé l'oxyde pur commercial ou calciné du nitrate de gallium à 900° .

FeO est préparé à partir de Fe_2O_3 pur par réduction par le mélange $H_2 + H_2O$ à 900° selon la méthode déjà utilisée par Chaudron (16) et Bénard (17).

CoO est préparé à partir de Co_2O_3 soit par calcination dans un courant d'azote à 900° , soit par calcination sous vide à 1000° . Cette deuxième méthode est d'ailleurs préférable : l'azote commercial pouvant contenir des traces de gaz réducteur qui conduisent à l'obtention de cobalt métallique.

MnO est obtenu à partir de CO_3Mn par calcination dans un courant d'hydrogène à 900° . L'oxyde MnO s'oxyde rapidement à l'air et nous l'avons toujours employé immédiatement après sa préparation.

b) PRÉPARATION DES FERRITES, VANADITES ET GALLATES. — Nous avons opéré de la façon suivante : des quantités d'oxydes prises en proportions calculées sont mélangées par broyage au mortier d'agate. Le mélange obtenu est introduit dans une ampoule de silice que l'on dégaze et que l'on scelle sous vide. Les ampoules sont ensuite chauffées à 1000° pendant une durée de 4 jours. Le produit obtenu après ce premier recuit est rebroyé, remis en ampoule que l'on scelle sous vide et chauffé à nouveau à 1100° pendant 4 jours. Les résultats que nous ont fournis l'analyse aux rayons X et l'analyse thermomagnétique nous ont montré que ces deux recuits de 4 jours séparés par un broyage étaient suffisants pour obtenir un produit homogène, une union complète des oxydes de départ et un bon état de cristallisation.

c) PRÉPARATION DES SPINELLES SUBSTITUÉS. — La préparation directe des spinelles substitués par recuit de quantités connues d'oxydes est très délicate à réaliser par suite de l'existence de réactions secondaires. Par exemple le recuit de Fe_2O_3 et de V_2O_3 conduit à l'obtention de

produits magnétiques mal définis : la composition de la phase finale semble être fonction de la durée, de la température du recuit et de la vitesse du refroidissement. D'autre part, la calcination de Fe_2O_3 avec Ga_2O_3 conduit à l'obtention d'un composé mal connu.

Pour ces raisons, nous avons préféré préparer nos spinelles à partir des ferrites, vanadites ou gallates déjà formés. Le mode de préparation offre de plus un certain nombre d'avantages

- la préparation des spinelles de base à partir des oxydes permet d'obtenir des produits purs, les oxydes étant préparés à partir de composés de pureté garantie et ayant éventuellement fait l'objet d'une purification préalable ;

- les spinelles de base : ferrites, gallates ou vanadites sont obtenus en quantité relativement importante de l'ordre de 20 g environ. Ces produits étant préparés par pesée des oxydes correspondants, pesée réalisée au 1/10 de milligramme, il est certain que nos produits ont une composition bien définie, comme le montrent les contrôles effectués par rayons X ou analyse magnétique ;

- l'erreur sur la composition des spinelles mixtes est très faible, de l'ordre de 0,01 p. 100, les prises d'essai de l'ordre de 500 mg de chaque composé étant pesées au 1/10 de milligramme.

Le mode de préparation adopté consiste à chauffer vers $1\ 100^\circ$ pendant 3 jours des mélanges en proportion connue de chacun des deux constituants. La calcination est effectuée en ampoule de silice scellée sous vide. La silice est sans action sur nos composés, la paroi interne de l'ampoule reste inaltérée au cours du chauffage. Pour chaque préparation, nous avons soumis les produits à trois recuits de 3 jours chacun à $1\ 100^\circ$, chaque recuit étant suivi d'un broyage au mortier d'agate pour homogénéiser le produit.

11. — Méthodes d'étude.

Parmi nos méthodes d'étude employées nous citerons les trois principales, à savoir l'analyse par diffraction aux rayons X, l'analyse thermomagnétique et la mesure des moments magnétiques.

a) ANALYSE AUX RAYONS X. — Tous nos diagrammes furent obtenus à l'aide d'un cristallobloc CGR et d'une caméra Guinier. Cette caméra présente l'avantage d'utiliser un rayonnement monochromatique et surtout d'obtenir à chaque exposition quatre diagrammes juxtaposés, ce qui permet un contrôle rapide soit des produits de base, soit des solutions solides obtenues.

Nous avons pour tous nos clichés utilisé le rayonnement du cuivre avec $\lambda_{\text{Cu}} = 1,54050 \text{ \AA}$ (18). Le choix du rayonnement du cuivre se justifie pour les composés contenant des ions V^{3+} , Ga^{3+} , Mn^{2+} . Le cuivre

est par contre nettement défavorable pour le fer et le cobalt ainsi que le montre la valeur des coefficients massiques d'absorption. Nous avons cependant préféré utiliser la radiation $\text{Cu}_{K\alpha}$ pour tous nos composés, des essais nous ayant montré que de petites variations de paramètre pouvaient être observées sur le même produit exposé au rayonnement du Cu et du Fe. Nous pensons que ce fait est surtout dû à une valeur légèrement inexacte des valeurs du λ_{Cu} et λ_{Fe} . Nous avons pour tous ces clichés employé une pellicule ultrarapide qui nous donnait avec un temps de pose de l'ordre de 3 heures d'excellents clichés bien contrastés.

Les clichés obtenus devaient nous permettre :

- de vérifier la structure du composé,
- de mesurer son paramètre,
- de déterminer l'intensité des raies, en particulier des raies 220 et 400.

1) *Structure*. — Elle fut déterminée par les méthodes habituelles :

- Essai rapide à la règle à calcul retournée.
- Vérification par le calcul pour les différents plans.

Dans ce cas, la détermination de d se fait directement à partir du diagramme où 4 mm correspondent à 1° .

2) *Paramètre*. — Le paramètre est déterminé à partir d'un dépouillement microphotométrique du diagramme. Ce diagramme comporte les raies du composé étudié et celles du chlorure de sodium employé comme étalon. Nous déterminons les valeurs de θ des plans en interpolant entre les θ de NaCl pour les plans 200 et 220.

La formule employée est :

$$\theta_x = \theta_1 + \frac{\theta_2 - \theta_1}{D_2 - D_1} \times D_2$$

dans laquelle θ_x est l'angle cherché pour la raie du composé.

θ_1 est l'angle correspondant à une raie de NaCl.

θ_2 est l'angle correspondant à l'autre raie de NaCl.

D_1 est la distance en millimètres entre la raie étalon et la raie de l'échantillon.

D_2 est la distance entre les deux raies étalons de NaCl.

Cette méthode, pour être précise, nécessite la mesure exacte de D_1 et D_2 . Pratiquement, le pointé des pics correspondant aux raies étudiées peut se faire facilement au $1/10$ de millimètre, en faisant les pointés à la loupe; la cause d'erreur dans cette détermination tient surtout à la contraction irrégulière du papier photographique.

Nous avons compensé cette cause d'erreur en imprimant sur le papier utilisé une règle graduée en $1/2$ mm. Pour la détermination des distances entre pics il suffit de tracer des perpendiculaires à cette règle. Malgré cette précaution il peut encore se produire une erreur suivant

la position du pic sur la feuille : le papier se contractant irrégulièrement des bords au centre. Cette deuxième erreur peut être réduite au maximum en séchant rapidement le papier d'enregistrement sur une glaceuse.

Nous estimons que si les précautions précédentes sont respectées, une précision du millième sur le paramètre est atteinte ; dans le cas contraire des variations de l'ordre de 5 à 10 millièmes peuvent se produire sur les valeurs du paramètre suivant la position et la hauteur du pic.

Nous avons pour chaque cliché effectué au minimum cinq enregistrements microphotométriques et nous donnons dans nos tableaux la valeur moyenne obtenue.

3) *Intensité des raies.* — Les mesures de l'intensité des raies furent faites à l'aide de l'enregistrement microphotométrique par évaluation de l'aire du pic compte tenu du fond continu d'ailleurs uniforme dans nos diagrammes. Nous avons pour ces évaluations d'aire opéré sur plusieurs enregistrements de façon à avoir une valeur suffisamment précise. Il faut remarquer que pour des enregistrements effectués sur le même cliché les résultats sont reproductibles aux erreurs de mesure près, erreur que nous estimons dans le cas le plus défavorable à 1 p. 100.

b) *Analyse thermomagnétique.* — Pour effectuer nos analyses thermomagnétiques nous avons employé un appareil du type balance de torsion. Avec cet appareil on peut tracer la courbe de variation d'aimantation en fonction de la température à une grande échelle grâce à un système d'amplification optique. On trace la courbe point par point en déterminant la température de chaque point avec une précision de ± 0.5 . La f. e. m. du couple Pt — Pt rhodié dont la soudure est en contact avec l'ampoule de silice qui contient l'échantillon est mesurée avec un potentiomètre du type SKV Meci. Un mandrin d'argent portant l'ampoule permet d'avoir une température uniforme. La vitesse de chauffage de l'échantillon est au voisinage du point de Curie de l'ordre de 1°/minute.

La détermination du point de Curie se fait par extrapolation des deux parties rectilignes de la courbe aimantation $= f$ (température) : l'erreur sur la température de Curie est de l'ordre de $\pm 1^\circ$. Il est à signaler que le couple Pt — Pt rhodié utilisé a été vérifié et étalonné dans les conditions d'emploi à l'aide de substances de point de Curie parfaitement défini et susceptibles d'être obtenues avec un haut degré de pureté. Nous avons fait cet étalonnage aux températures de Curie du nickel, de la magnétite et du fer.

Pour la détermination des points de Curie situés à des températures inférieures à l'ambiante nous avons remplacé le four par une jaquette à double paroi. Cette jaquette entoure le mandrin d'argent et dans la

double paroi circule un courant d'air préalablement refroidi par passage dans des serpentins de cuivre immergés dans un bain d'azote liquide. Ce dispositif nous permettait de descendre jusqu'à -160°C , les mesures de température étant dans ce cas faites avec un couple fer-constantan étalonné. L'intérêt d'un tel dispositif était qu'il nous permettait d'avoir une vitesse de refroidissement variable et aussi lente que nécessaire en réglant le débit d'air. Le réchauffage est obtenu en coupant la circulation d'air. Le calorifugeage de l'ensemble de l'appareil permettait d'obtenir une vitesse de réchauffement suffisamment faible pour permettre les pointés et la détermination des températures.

c) *Mesure des moments magnétiques.* — Pour déterminer les moments magnétiques nous avons construit un appareil inspiré de celui utilisé par Weiss et Forrer (19) pour la mesure de la saturation absolue des ferromagnétiques et l'établissement des lois d'approche en fonction de la température. Tous les détails de l'installation se trouvent dans leur article (19).

La mesure consiste à extraire la substance ferromagnétique du champ d'un électro-aimant. L'extraction produit dans des bobines une variation de flux qui est mesurée par un galvanomètre balistique; on mesure les elongations que donne le galvanomètre, elongations qui seront proportionnelles à la quantité d'électricité induite dans le système et par suite proportionnelles à l'aimantation de la substance extraite. Les mesures devant être faites à basse température, pour éviter toute agitation thermique dans les produits étudiés, les échantillons avant extraction baignent dans de l'azote liquide. Un tube en U, avec une branche dans l'entrefer et une branche à l'extérieur pour faciliter le remplissage, contient le bain réfrigérant.

L'électro-aimant utilisé est un appareil Beaudoin dont les pièces polaires sont taillées de manière à obtenir un champ uniforme dans le plus grand domaine possible. Ces pièces polaires ont subi un second usinage pour recevoir les bobines de mesure et les bobines de compensation. Ces bobines se présentent sous forme de galettes minces dont l'axe coïncide avec celui des pièces polaires. Rappelons que l'intérêt des bobines de compensation, bobinées en sens inverse des bobines de mesure, est de stabiliser le galvanomètre balistique et d'éviter ainsi que les variations accidentelles du flux de l'électro-aimant ne produisent des fluctuations continues. Au repos l'ensemble des bobines est parcouru par des flux égaux; lors de l'extraction la substance agit surtout sur les bobines de mesure qui sont les plus proches. Ces bobines ont des dimensions telles qu'un échantillon de dimension finie est placé entièrement dans un champ d'induction uniforme. Le point d'arrêt en dehors du champ est aussi placé de telle façon que de petites fluctuations sur la longueur de la course soient sans effet. Afin de parfaire la compensation, une bobine dont les spires sont parallèles à un axe

perpendiculaire au champ est mise en série avec les bobines de mesure et les bobines de compensation. Cette bobine est placée près d'une des pièces polaires et elle complète la compensation pour un angle donné de ses spires avec le champ.

Le but de nos mesures n'étant pas la détermination de la loi d'approche mais la détermination des moments magnétiques nous avons opéré dans le champ maximum dont nous disposions et à une température aussi voisine que possible du zéro absolu. Toutes nos mesures ont été faites dans un champ de 18 000 œersteds et à la température d'ébullition de l'azote, soit -195°C . Le champ a été mesuré en déterminant la résistance d'une spirale de bismuth étalonnée que l'on plaçait dans l'entrefer de l'électro-aimant. La température est déterminée par mesure de la f. e. m. d'un couple fer-constantan.

Compte tenu de la valeur élevée du champ magnétique utilisé et de la température il ne nous a pas paru nécessaire d'extrapoler nos mesures au zéro absolu et à champ infini.

L'étalonnage du galvanomètre a été mené de la façon suivante : nous avons mesuré dans les conditions expérimentales précédentes les elongations que l'on obtenait pour des échantillons de fer et de nickel extra-pur. En faisant varier la masse des échantillons nous pouvons vérifier la proportionnalité des elongations aux moments magnétiques. A partir des résultats obtenus nous avons construit la courbe d'étalonnage de notre appareil.

Nous avons déterminé les moments magnétiques de nos trois ferrites de base : Fe_3O_4 , $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$, ces ferrites étant en ampoule scellée sous vide. Par la suite pour toutes nos mesures, nous avons vérifié avant, pendant et après les déterminations la constance de notre courbe d'étalonnage en mesurant les elongations données par ces trois ferrites. D'après notre courbe d'étalonnage, 0,001 magnéton de Bohr correspond à une elongation de 12,4 cm. les mesures étant faites avec une précision au moins égale au millimètre ; le chiffre final adopté est la moyenne d'une vingtaine de mesures : on peut admettre une précision de $\pm 0,01 \mu_B$ sur nos chiffres donnés. Les mesures sont faites de façon à avoir le maximum d'elongation en prenant un poids suffisant de produit. Ces elongations sont de l'ordre de 30 à 50 cm.

CHAPITRE III

Étude de la substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+} dans les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt.

INTRODUCTION. — Bien que le but de notre travail soit d'essayer d'apporter une contribution à l'étude de la substitution des ions Fe^{3+} dans quelques ferrites par des ions V^{3+} , il nous a paru nécessaire de

connaître les vanadites de base surtout au point de vue structure. Notre méthode de préparation des spinelles mixtes consistant à calciner à haute température des mélanges de ferrites et de vanadites, le premier stade de nos préparations, comme nous l'avons indiqué dans nos techniques générales, a été la préparation des vanadites, ce qui nous a tout naturellement amené à étudier leurs propriétés cristallographiques. Ce chapitre se divisera donc en quatre paragraphes :

- 1) Étude des composés du type V_2O_3MO .
- 2) Étude du système $Fe_2O_3MnO - V_2O_3MnO$.
- 3) Étude du système $Fe_2O_3FeO - V_2O_3FeO$.
- 4) Étude du système $Fe_2O_3CoO - V_2O_3FeO$.

I. — Étude des composés du type V_2O_3MO .

Parmi ces composés, ont déjà été préparés par divers auteurs ceux où $M = Fe, Co, Mn, Mg, Zn$. Les méthodes de préparation diffèrent suivant les auteurs : Andrieux et Bozon (20) pour préparer les vanadites de fer, de cobalt, de manganèse et de zinc travaillent par électrolyse d'oxydes de vanadium et du métal M choisi dans un bain de borax fondu. Rudorff et ses collaborateurs (21) (22) préparent les vanadites de zinc, de magnésium et de cobalt en calcinant à haute température les mélanges d'oxydes.

Ces composés ont surtout été étudiés par analyse aux rayons X dans le but de déterminer leur structure et leur paramètre. Ils sont tous de structure spinelle et le tableau suivant résume les résultats acquis dans la détermination des paramètres :

a en $\text{\AA}$	a en $\text{\AA}$
V_2O_3FeO 8,44 (20)	V_2O_3MgO 8,394 (21-22)
V_2O_3CoO 8,39 (20)	V_2O_3ZnO 8,39 (20)
V_2O_3MnO 8,49 (20)	8,393 (21-22)

Nous avons repris l'étude de ces composés et avons essayé de déterminer leur paramètre avec une plus grande précision et également essayé de juger de la nature de ces spinelles qui peuvent *a priori* être soit normaux, soit inverses.

a) ÉTUDE AUX RAYONS X. — Le tableau suivant résume nos résultats :

a en Å		a en Å	
V_2O_3FeO	$8,439 \pm 0,0005$	V_2O_3MnO	$8,510 \pm 0,0005$
V_2O_3CoO	$8,393 \pm 0,0005$		

Nous observons un bon accord entre nos chiffres et ceux que nous avons indiqués précédemment.

b) DÉTERMINATION DU TYPE DE SPINELLES. — En utilisant la méthode préconisée par Bertaut (3), nous avons obtenu les résultats que résume le tableau suivant :

	$I_{(400)}/I_{(220)}$ calculé pour			$I_{(400)}/I_{(220)}$ exp.
	$\lambda = 0$	$\lambda = 0,33$	$\lambda = 0,5$	
V_2O_3FeO	1,42	1,98	2,33	1,45
V_2O_3CoO	1,66	1,99	2,19	1,70
V_2O_3MnO	1,51	2,04	2,35	1,54

λ étant la fraction d'ions V^{3+} dans les sites A.

La comparaison des rapports expérimentaux avec les rapports théoriques fait apparaître que dans les trois cas nous avons affaire à des spinelles normaux. La différence observée avec les résultats théoriques s'explique, d'une part par le fait qu'il est presque impossible d'obtenir un spinelle complètement normal (ou inverse), et d'autre part du fait de l'incertitude sur les valeurs exactes des facteurs atomiques, valeurs qui diffèrent suivant les auteurs. Dans nos calculs, nous avons employé ceux donnés par les tables de Dascola (23).

En utilisant la notation habituelle, nous écrirons donc la formule de ces spinelles : $M^{2+}V_2^{3+}O_4$, avec $M^{2+} = Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$.

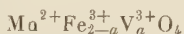
Comme le laissait prévoir la théorie de Verwey (5) les ions V^{3+} ont une préférence pour les sites B et conduisent à l'obtention de spinelles normaux. De même que les aluminates et chromites correspondants, ces vanadites sont paramagnétiques au moins jusqu'à la température de 78°K. Il semble également que dans une série de spinelles normaux

d'un même métal divalent, nous avons une variation régulière du paramètre des produits en fonction du rayon atomique du métal trivalent, mais le manque de résultats ne permet cependant pas de conclure de façon définitive.

II. — Étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{MnO}$.

Ce système qui n'a jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude a son terme général qui s'écrit sous la forme : $\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{2-a}^{3+}\text{V}_a^{3+}\text{O}_4$. Il semble cependant possible de prévoir une substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+} , les rayons atomiques de ces ions étant peu différents l'un de l'autre et les paramètres du ferrite et du vanadite étant presque identiques.

Nous avons préparé une série de solutions solides :



avec :

$$a = 0, 2, 0,4, 0,6, 1, 1,4, 1,6.$$

a) ÉTUDE AUX RAYONS X. — Ces solutions solides présentent toutes la structure spinelle et les paramètres des produits varient régulièrement avec la valeur de a . Le tableau I et la courbe (fig. 4) résument les résultats obtenus.

b) ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE. — Les courbes thermomagnétiques correspondent à des produits bien cristallisés et de composition bien définie : le point de Curie est très net. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition, comme l'indiquent le tableau I et la courbe (fig. 5) qui résument nos résultats.

TABLEAU I

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	MnFeO_4	295	8,504	5 μ_B	5 μ_B
0,2	$\text{MnFe}_{1,8}\text{V}_{0,2}\text{O}_4$	262	8,505	3,70 "	3,75 "
0,4	$\text{MnFe}_{1,6}\text{V}_{0,4}\text{O}_4$	223			
0,6	$\text{MnFe}_{1,4}\text{V}_{0,6}\text{O}_4$	191	8,506	1,45 "	1,50 "
1	FeMnVO_4	101	8,507	0,86 "	0,80 "
1,4	$\text{Fe}_{0,6}\text{MnV}_{1,4}\text{O}_4$	— 30		1,62 "	1,65 "
1,6	$\text{Fe}_{0,2}\text{MnV}_{1,8}\text{O}_4$		8,509		
2	MnV_2O_4		8,510		

c) MOMENTS MAGNÉTIQUES. — Nous avons mesuré le moment magnétique d'une part sur les produits ayant subi un refroidissement lent (1° par minute) et d'autre part sur des produits trempés à l'eau à partir de 1100° . Le tableau I et les courbes de la figure 6 résument les résultats obtenus.

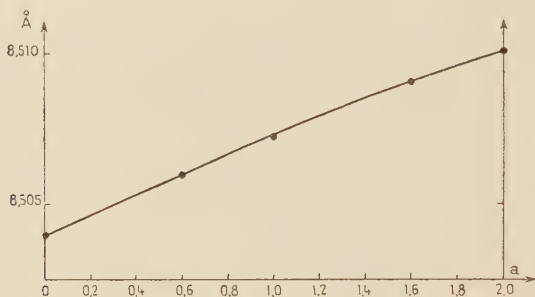


Fig. 4.

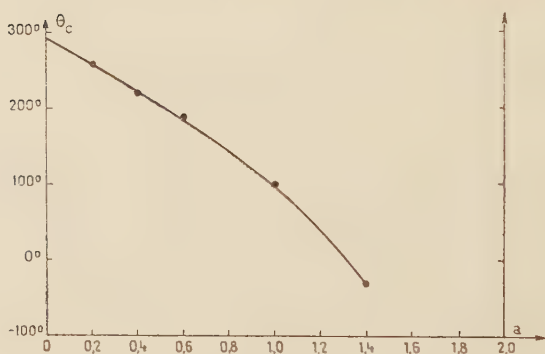


Fig. 5.

Les produits que nous avons préparés peuvent s'écrire de façon tout à fait générale :



Comme le montrent les résultats obtenus tant par l'étude aux rayons X que par l'analyse thermomagnétique, il existe une solution solide totale entre $\text{V}_2\text{O}_5\text{MnO}$ et $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$. Cette substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+} s'accompagne d'une variation continue de paramètre et d'une variation régulière du point de Curie. Dans le cas actuel, nous avons en présence un spinelle inverse : le ferrite de manganèse, et un spinelle normal : le vanadite de manganèse, il est donc intéressant de savoir dans quel site cristallographique vont se substituer les ions V^{3+} . En

supposant un antiparallélisme complet entre les moments des sites A et B, nous pouvons écrire pour la valeur du moment résultant :

$$m = m_B - m_A \quad m = 5 - 3a + 6x \quad (1)$$

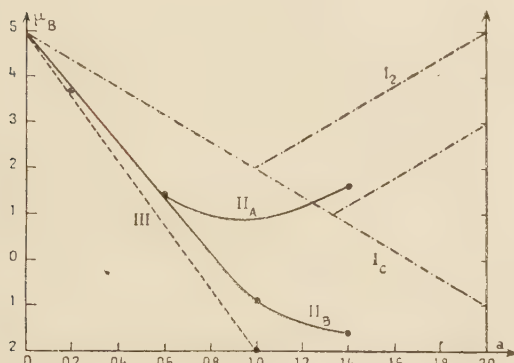


Fig. 6.

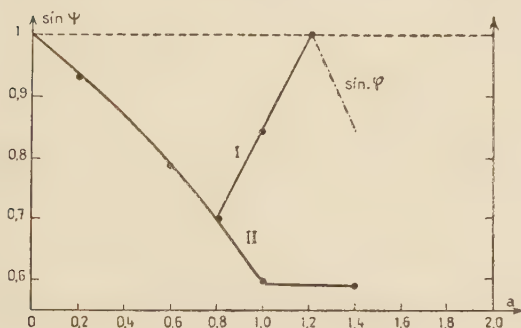


Fig. 7.

en supposant que :

$$(g_{Fe^{3+}})_B = (g_{Fe^{3+}})_A \quad (2)$$

$$(g_{Mn^{2+}})_B = (g_{Mn^{2+}})_A \quad (3)$$

$$(g_{V^{3+}})_B = (g_{V^{3+}})_A \quad (4)$$

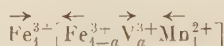
Ces hypothèses sont justifiées pour les relations (2) et (3), de nombreux travaux les ayant confirmées. Pour la relation (4), nous l'admettons *a priori*, aucune détermination de g pour V^{3+} n'ayant encore été faite à notre connaissance.

Si nous supposons $x=0$, nous pouvons tracer une courbe théorique dont l'équation sera : $m = 5 - 3a$. Cette simplification se justifie, étant donné la préférence qu'ont les ions V^{3+} à occuper les sites octaédriques.

De toute façon, si l'on admet que x est différent de 0, la courbe obtenue sera nécessairement au-dessus de la courbe précédente et les résultats expérimentaux permettront de choisir la solution adéquate.

La comparaison entre résultats expérimentaux et résultats théoriques attire plusieurs remarques :

1) La courbe expérimentale obtenue est nettement au-dessous de la courbe théorique calculée précédemment en faisant $x = 0$ et en supposant un parallélisme des moments à l'intérieur de chaque type de site et un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et des ions des sites B (courbe I_c). Il nous faut donc supposer pour interpréter nos résultats que dans les sites B octaédriques les moments élémentaires des ions V^{3+} et Fe^{3+} présents ne sont pas parallèles. Nous avons tracé la courbe III calculée, en supposant un antiparallélisme complet entre les moments élémentaires des ions V^{3+} d'une part et Fe^{3+} et Mn^{2+} d'autre part, dans les sites B, autrement dit en supposant que les moments des ions Fe^{3+} et Mn^{2+} des sites B sont antiparallèles à celui de Fe^{3+} des sites A, tandis que le moment de V^{3+} des sites B serait parallèle à celui de Fe^{3+} des sites A. On aurait une interaction positive entre V^{3+}_B et Fe^{3+}_A . Ce cas que nous pouvons schématiser par la formule suivante :



est prévu dans la théorie de Néel et nous conduit pour le calcul des moments à une formule de la forme :

$$m = m_B \sin \psi - m_A = -m_A(1 + 1/\gamma_2) \quad (28)$$

où γ_2 est le rapport de l'interaction $B'B''/AB$ et $180 - 2\psi$ est l'angle entre les directions des moments magnétiques dans les sites B. La valeur de $\sin \psi$ peut s'obtenir facilement à partir des données expérimentales, mais alors deux cas sont à envisager suivant que le moment m change de signe (courbe II_B) ou reste constamment positif (courbe II_A).

— Si le moment change de signe, nous avons à partir de l'équation (28), $\gamma_2 = -1$ pour $m = 0$ et $\gamma_2 = -1,38$ pour $m = -1,62$ ($a = 1,4$). Ces grandes valeurs négatives de γ_2 ne sont admissibles que si les interactions $V^{3+} - V^{3+}$ sont plus grandes que les interactions $V^{3+} - Mn^{2+}$, ceci afin de respecter les conditions de stabilité de la maille du spinelle du point de vue géométrique.

— Si le moment reste constamment positif, il nous faut alors supposer que γ_2 décroît d'abord vers -1 , tandis que $\sin \psi$ tend vers 0,68, puis que $\sin \psi$ croît avec a pour tendre vers 1 pour $a = 1,2$. Pour des valeurs supérieures, il faut supposer que $\sin \varphi$ (fig. 7) dans les sites A décroît rapidement vers 0,6 pour $a = 1,6$. Cette dernière hypothèse avec variation de ψ et de φ est très peu plausible. Nous admettrons donc la première hypothèse, en accord d'ailleurs avec les résultats obtenus par Gor-

ter (24) qui semble avoir observé le même phénomène dans son étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{Cr}_2\text{O}_3\text{MnO}$, et nous admettrons la possibilité d'une interaction positive entre Fe_A^{3+} et V_B^{3+} .

Il est d'ailleurs à remarquer que la première hypothèse avec m négatif conduit à un spinelle normal, la deuxième avec m positif conduit à un spinelle inverse (courbe I_2). Nous pouvons donc, pour le cas où $a = 1,4$, vérifier en utilisant la méthode de Bertaut des rapports d'intensité des plans 400 et 220, que le spinelle que l'on obtient est bien direct pour justifier notre choix de $m < 0$. Le tableau suivant groupe les résultats obtenus pour $a = 1,2$ et $a = 1,4$.

a	I_{400}/I_{220} expérimental	I_{400}/I_{220} théorique	
		Spinelle normal	Spinelle inverse
1,2	1,93	1,98	2,17
1,4	1,69	1,70	2,25

La comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques fait clairement ressortir que l'on a affaire à un spinelle normal. La courbe de variation du moment magnétique avec a dans le cas d'un spinelle normal est la courbe I_c : le point figuratif pour $a = 1,4$ doit donc s'en rapprocher, ce qui justifie notre choix d'une valeur négative pour le moment magnétique expérimental.

2) La courbe de variation des moments magnétiques des produits trempés diffère très peu de celle obtenue avec les mêmes produits refroidis lentement; ce fait peut s'interpréter de la façon suivante : dans la formule générale (1) seul intervient x fraction des ions V^{3+} dans les sites A ; nous avons en effet admis que :

$$m_{\text{Mn}_A} = m_{\text{Mn}_B} = m_{\text{Fe}_A} = m_{\text{Fe}_B}$$

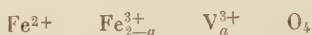
et par suite y fraction de Mn^{2+} dans les sites A n'intervient pas. Nous savons d'autre part que V^{3+} a une préférence marquée pour les sites B ; par suite, même par le désordre causé par l'agitation thermique à haute température, x reste faible, ce qui explique la faible variation du moment observé.

CONCLUSIONS. — L'étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{MnO}$ fait surtout ressortir la possibilité de l'existence d'un angle entre les moments

des ions placés dans les sites B. Il est de plus intéressant de constater que dans le cas d'une solution solide entre spinelle direct et spinelle inverse, on passe progressivement de l'un à l'autre sans jamais aboutir à un état désordonné.

III. — *Étude du système* $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{FeO}$.

Ce système dont les différents termes peuvent se mettre sous la formule générale :



n'a pas encore été étudié jusqu'à présent. Il semble cependant que comme dans le cas du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{MnO}$ il soit possible de prévoir une substitution des ions Fe^{3+} par des ions V^{3+} , les rayons des ions V^{3+} et Fe^{3+} étant très peu différents et les paramètres de Fe_2O_3 et $\text{V}_2\text{O}_3\text{FeO}$ relativement voisins.

Une série de produits de formule générale :



a été préparée avec $a = 0,2, 0,4, 0,6, 1, 1,2, 1,4, 1,6$.

a) ANALYSE AUX RAYONS X. — Tous les diagrammes présentent la structure spinelle sans raies supplémentaires et le paramètre varie régulièrement avec la composition. Le tableau (II) et la courbe (fig. 8) résument les résultats obtenus.

b) ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE. — Les courbes d'analyse thermomagnétique montrent que l'on a affaire à des produits bien cristallisés et de composition bien définie ; le point de Curie est très net et parfaitement réversible. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition comme l'indiquent le tableau II et la courbe de la figure 9.

c) MOMENTS MAGNÉTIQUES. — Nous avons fait deux déterminations : l'une sur des produits refroidis lentement (1° par minute), l'autre sur des produits trempés à l'eau à partir de 1100° .

Le tableau II et les courbes de la figure 10 groupent nos résultats.

TABLEAU II

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	575	8,382	4,14 μ_B	
0,2	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_{1,8}^{3+}\text{V}_{0,2}^{3+}\text{O}_4$	520	8,389	3,57 »	3,32 μ_B
0,4	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_{1,6}^{3+}\text{V}_{0,4}^{3+}\text{O}_4$	428	8,396		
0,6	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_{1,4}^{3+}\text{V}_{0,6}^{3+}\text{O}_4$	348	8,402	2,20 »	1,94 »
1	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_1^{3+}\text{V}_1^{3+}\text{O}_4$	203	8,415	0,84 »	0,66 »
1,2	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_{0,8}^{3+}\text{V}_{1,2}^{3+}\text{O}_4$	119	8,421		
1,4	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{V}_{1,4}^{3+}\text{O}_4$	41		0,13 »	0,18 »
1,6	$\text{Fe}^2+\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{V}_{1,6}^{3+}\text{O}_4$	-62	8,431	0,46 »	0,62 »
2	$\text{Fe}^2+\text{V}_2^{3+}\text{O}_4$		8,439		

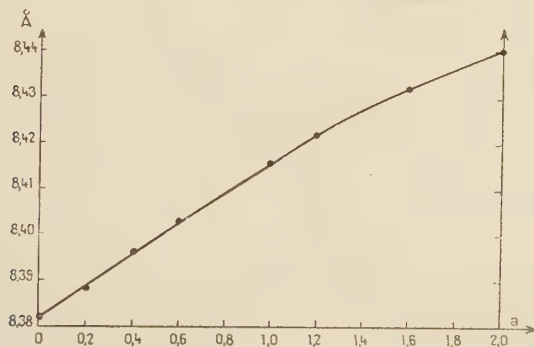


Fig. 8.

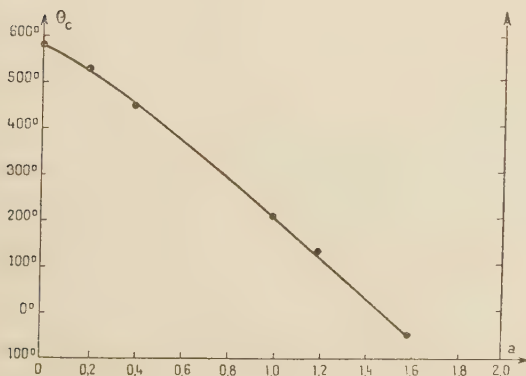


Fig. 9.

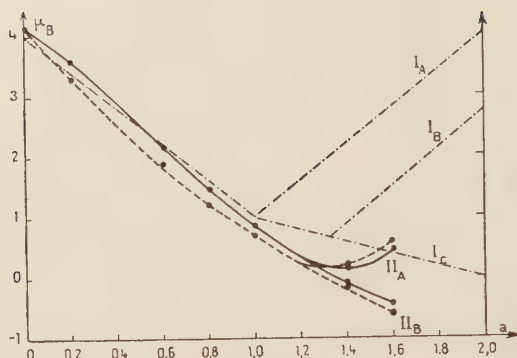


Fig. 10.

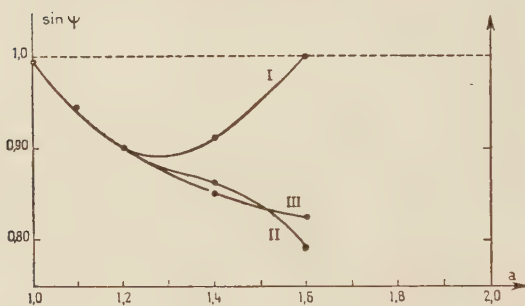


Fig. 11.

La formule tout à fait générale des produits que nous avons préparés peut s'écrire :



La variation régulière du paramètre et de la température du point de Curie permet de conclure à l'existence d'une solution solide totale entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$ et $\text{V}_2\text{O}_3\text{FeO}$. L'existence d'une gamme continue de solutions solides pose cependant comme dans le cas de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$ et $\text{V}_2\text{O}_3\text{MnO}$ un problème intéressant : nous avons en effet solution solide entre un spinelle normal $\text{V}_2\text{O}_3\text{FeO}$ et un spinelle inverse Fe_3O_4 . Il est intéressant de suivre la substitution des ions Fe^{3+} dans le réseau de Fe_3O_4 par des ions V^{3+} : la méthode d'étude la plus fructueuse est la détermination des moments magnétiques et leur comparaison aux moments théoriques. En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des sites A et B, nous avons :

$$m = m_B - m_A :$$

et :

$$m = 4 - 3a + 6x + 2y$$

en supposant que :

$$(g_{\text{Fe}^{3+}})_A = (g_{\text{Fe}^{3+}})_{B^*} \quad (1)$$

$$(g_{\text{Fe}^{2+}})_A = (g_{\text{Fe}^{2+}})_{B^*} \quad (2)$$

$$(g_{\text{V}^{3+}})_A = (g_{\text{V}^{3+}})_{B^*} \quad (3)$$

Ces hypothèses sont justifiées pour les relations (1) et (2) comme l'ont confirmé de nombreux travaux. Nous admettrons la validité de la relation (3), aucune recherche n'ayant été faite sur ce sujet.

Les ions V^{3+} ayant une préférence marquée pour les sites B, nous supposons que l'on a $x = 0$ (tout au moins jusque $a = 1,33$) et nous envisagerons pour le tracé des courbes théoriques (fig. 10) les différents cas suivants :

1) jusque $a = 1$. Il est normal étant donné la préférence des ions V^{3+} pour les sites B de supposer que l'on substitue d'abord les ions Fe^{3+} des sites B par des ions V^{3+} . Nous avons donc dans la formule générale $x = 0$ et $y = 0$. La formule devient :

$$m = 4 - 3a;$$

2) à partir de $a = 1$. Nous pouvons envisager deux possibilités :

a) $y = 0$, $x = a - 1$.

Les ions V^{3+} se substitueraient aux ions Fe^{3+} dans les sites A, dans ce cas on aurait à la limite un spinelle inverse de formule $\text{V}^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{V}^{3+}\text{O}_4$, en contradiction avec la structure précédemment trouvée. Cette hypothèse est donc très peu plausible. La courbe théorique aurait pour équation : $m = 3a - 2$;

b) $x = 0$.

Les ions V^{3+} continuent à se substituer dans les sites B avec migration des ions Fe^{2+} dans les sites A. Nous pouvons cependant envisager dans ce cas deux hypothèses à partir de $a = 1,33$.

α) Les ions V^{3+} continuent à se substituer dans les sites B, les ions Fe^{2+} migrant dans les sites A : à la limite on a le spinelle normal. Pour chaque composition on aura $y = a - 1$, $x = 0$. Le moment sera donné par la formule $m = 2 - a$.

β) Les ions V^{3+} à partir de $a = 1,33$ se substituent aux ions Fe^{3+} dans les sites A : on a à la limite le spinelle désordonné. Pour un terme quelconque on a : $x = a - 1,33$, $y = 0,33$; la formule générale donne pour les valeurs du moment magnétique : $m = 3a - 3,32$.

La comparaison entre résultats théoriques et résultats expérimentaux fait ressortir les faits suivants :

— Jusque $a = 1$ les ions V^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} dans les

sites B comme le laissait prévoir la préférence des ions V^{3+} à occuper ce genre de sites ;

— A partir de $a = 1$, l'allure générale de la courbe permet de conclure à la substitution des ions Fe^{2+} dans les sites B par des ions V^{3+} et passage des ions Fe^{2+} dans les sites A. Il faut cependant noter que la courbe expérimentale se situe en dessous de la courbe théorique, ce qui permet, comme dans le cas du système $Fe_2O_3.MnO - V_2O_3.MnO$, de supposer l'existence d'un angle entre les moments élémentaires dans les sites B.

Ici encore, nous devons envisager deux possibilités suivant le signe du moment magnétique :

a) $m > 0$. — Nous pouvons, pour calculer la valeur de $\sin \psi$, considérer deux cas :

α) Nous avons constamment affaire à un spinelle direct.

β) Nous passons à partir de $a = 1,33$ à un spinelle désordonné.

b) $m < 0$. Nous avons dans ce cas constamment un spinelle direct.

Le tableau suivant groupe les valeurs de $\sin \psi$ en fonction de a pour les trois hypothèses précédentes :

a	$\sin \psi$		
	$m > 0$		$m < 0$
	α	β	
1	0,99	0,99	0,99
1,2	0,90	0,90	0,90
1,4	0,91	0,86	0,85
1,6	1,00	0,79	0,82

L'examen du tableau et des courbes groupées dans la figure 11 permet de tirer les conclusions suivantes :

1) *Si l'on prend $m > 0$.* — Si on admet l'hypothèse α il nous faut supposer que pour des valeurs de a supérieures à 1,6, il y aurait formation d'un angle dans les sites A. Cette variation de $\sin \psi$ puis de $\sin \varphi$ est très improbable aussi nous rejeterons cette hypothèse.

Si on admet l'hypothèse β on a une diminution de $\sin \psi$ jusque la valeur de 0,79 pour $a = 1,6$. Bien que la courbe présente un point d'inflexion pour $a = 1,4$, rien ne permet *a priori* de rejeter cette hypothèse qui nous conduit, rappelons-le, à un spinelle désordonné.

2) *Si l'on prend $m < 0$.* — La courbe de variation de $\sin \psi$ en fonction de a décroît très régulièrement sans présenter aucune anomalie.

En conclusion, parmi les hypothèses précédemment émises, nous pouvons retenir les deux suivantes :

- 1) m est > 0 : on a un spinelle désordonné.
- 2) m est < 0 : on a un spinelle direct.

Nous allons, comme nous l'avons fait pour le cas du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{MnO}$ faire appel aux mesures d'intensité des raies 400 et 220 suivant la méthode de Bertaut pour essayer de déterminer le type de spinelle auquel on a affaire. Le tableau suivant groupe les résultats obtenus pour $a = 1,4$ et $1,6$ en considérant les cas de spinelles direct, inverse ou désordonné.

a	I_{400}/I_{220} expérimental	I_{400}/I_{220} théorique		
		Direct	Désordonné	Inverse
1,4	1,88	1,81	2,82	2,75
1,6	1,70	1,69	1,97	2,24

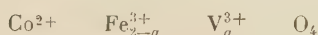
La comparaison entre résultats expérimentaux et chiffres théoriques fait ressortir que, dans les deux cas, nous avons affaire à un spinelle direct et par suite la deuxième hypothèse avec $m < 0$ est la seule plausible.

Comme dans le cas précédent, nous avons passage d'un spinelle inverse à un spinelle direct sans existence d'un stade désordonné, mais avec formation d'un angle entre les directions des moments élémentaires des ions dans les sites B.

La courbe relative aux moments des produits ayant subi une trempe est située en dessous de la courbe des moments des produits refroidis lentement. Pour expliquer ce phénomène, nous devons supposer que le maintien à haute température facilite la formation d'un angle entre les moments élémentaires, on ne peut penser à un effet de désordre, effet qui au contraire devrait se traduire par une augmentation du moment du produit trempé par rapport au produit refroidi lentement.

IV. — Étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{CoO}$.

De même que les deux autres systèmes précédemment étudiés, la substitution des ions Fe^{+3} par des ions V^{+3} dans le ferrite de cobalt n'a jusqu'ici fait l'objet d'aucune étude. La formule générale d'un tel système sera :



et ici encore une substitution des ions Fe^{3+} par les ions V^{3+} est prévisible compte tenu du voisinage des rayons atomiques de Fe^{3+} et V^{3+} et des paramètres du ferrite et du vanadite de cobalt.

Nous avons préparé une série de composés avec $a = 0,2, 0,4, 0,6, 1, 1,2, 1,4$.

a) ANALYSE AUX RAYONS X. — Tous les diagrammes montrent la structure spinelle sans raies de surstructure et avec variation régulière du paramètre avec la composition. Nous avons groupé nos résultats dans le tableau III et tracé la courbe de variation du paramètre en fonction de la composition (fig. 12).

b) ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE. — Les courbes obtenues présentent toutes un point de Curie bien défini et réversible, leur allure générale correspond à celle que l'on obtient pour des produits bien cristallisés et de composition bien définie. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition comme le montrent la courbe de la figure 13 et les résultats groupés dans le tableau III.

c) MOMENTS MAGNÉTIQUES. — Pour chaque composition nous avons effectué deux séries de mesures : l'une sur des produits refroidis lentement à partir de $1\ 100^\circ$ (1° par minute), l'autre sur des produits ayant subi une trempe à l'eau à partir de $1\ 100^\circ$.

Le tableau III et les courbes de la figure 14 résument nos résultats :

TABLEAU III

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$\text{Co}^2+\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	520	8,367	3,42 μ_B	
0,2	$\text{Co}^2+\text{Fe}_{1,8}^{3+}\text{V}_{0,2}^{3+}\text{O}_4$	437	8,375	3,05 »	3,10 μ_B
0,4	$\text{Co}^2+\text{Fe}_{1,6}^{3+}\text{V}_{0,4}^{3+}\text{O}_4$	345			
0,6	$\text{Co}^2+\text{Fe}_{1,4}^{3+}\text{V}_{0,6}^{3+}\text{O}_4$	256	8,384	1,90 »	2,12
1	$\text{Co}^2+\text{Fe}_1^{3+}\text{V}_1^{3+}\text{O}_4$	86	8,389	0,72 »	0,90
1,2	$\text{Co}^2+\text{Fe}_{0,8}^{3+}\text{V}_{1,2}^{3+}\text{O}_4$		8,391		
1,4	$\text{Co}^2+\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{V}_{1,4}^{3+}\text{O}_4$	— 67	8,392	0,45 »	0,30
1,8	$\text{Co}^2+\text{Fe}_{0,2}^{3+}\text{V}_{1,8}^{3+}\text{O}_4$				
2	$\text{Co}^2+\text{V}_2^{3+}\text{O}_4$		8,393		

Les résultats obtenus tant par l'analyse aux rayons X que par analyse thermomagnétique montrent l'existence d'une solution solide totale entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO}$ et $\text{V}_2\text{O}_3\text{CoO}$. Les différents termes de cette série de

solutions solides pourront s'écrire de façon tout à fait générale sous la forme :



Comme dans les deux études précédentes, la formation de spinelles mixtes à partir d'un spinelle inverse ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO}$) et d'un spinelle direct

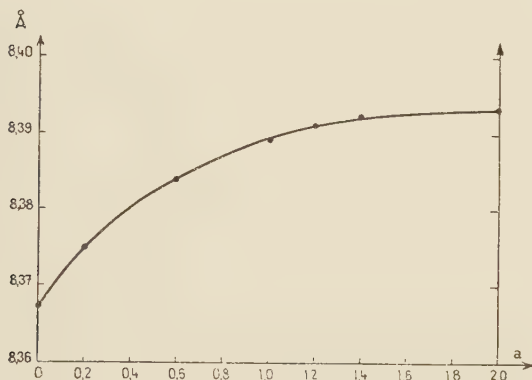


Fig. 12.

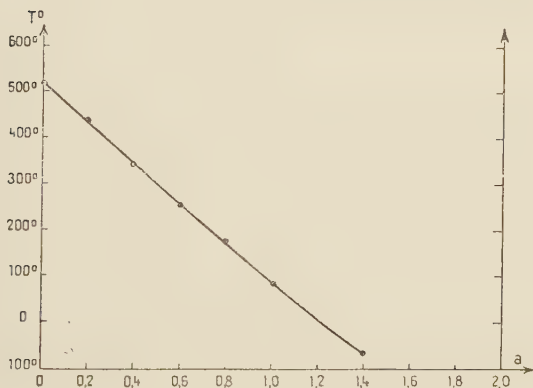


Fig. 13.

($\text{V}_2\text{O}_3\text{CoO}$) pose un problème quant à la répartition des ions dans les réseaux A et B. Comme dans les autres cas, la mesure des moments magnétiques et leur comparaison avec les résultats théoriques vont nous permettre de situer le site dans lequel se placent les ions V^{3+} .

Le moment théorique obtenu en supposant un antiparallélisme com-

plet entre les moments des sites A et B et à l'intérieur de chaque site sera donné par la formule :

$$m = m_B - m_A,$$

$$m = 3 - 3a + 5x + y(7 - p),$$

en posant :

$$(m_{Co^{2+}})_B = 3,$$

$$(m_{Co^{2+}})_A = p,$$

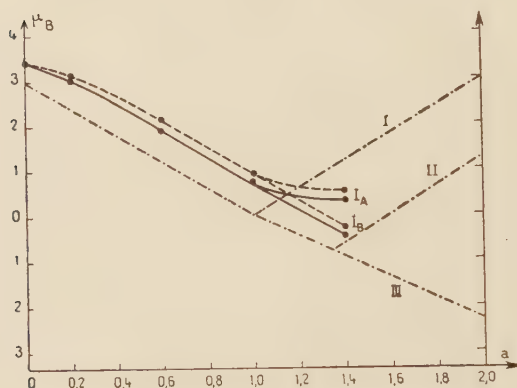


Fig. 14.

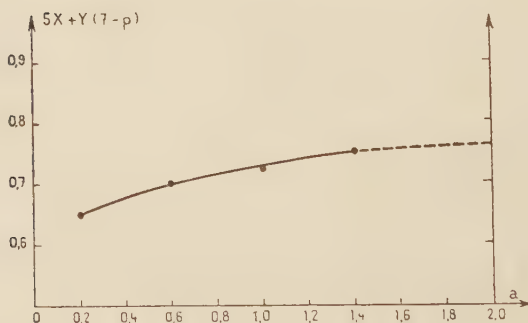


Fig. 15.

et en supposant comme précédemment que :

$$(g_{Fe^{3+}})_A = (g_{Fe^{3+}})_B,$$

$$(g_{V^{3+}})_A = (g_{V^{3+}})_B.$$

Le cas du cobalt est comme celui du nickel un cas particulier : comme le nickel, le cobalt possède un facteur η de valeur différente suivant la coordination de l'ion Co^{2+} et par suite suivant le site où se place cet

ion. Des travaux dus à Greenwald, Pickart et Grannis (25) donneraient pour $(g\text{Co}^{+})_{\text{A}}$ la valeur de 4,26, valeur comprise entre les chiffres extrêmes de 3 et 6 obtenus par Abragam et Pryce (26) et Bleany et Ingram (27).

Cette valeur de g nous donnerait pour moment élémentaire de l'ion Co^{2+} dans les sites A la valeur de 6,39 μ_{B} . Nous admettrons cette valeur n'ayant pas la possibilité de la vérifier et nous l'emploierons pour le calcul des courbes théoriques de variation du moment magnétique à partir de $a = 1$.

Pour le tracé des courbes théoriques, nous considérerons plusieurs possibilités :

1) *jusque* $a = 1$. — Nous supposons $x = 0$ et $y = 0$: les ions V^{3+} ont une préférence marquée pour les sites B et le ferrite de cobalt a une structure sensiblement inverse ;

2) *à partir de* $a = 1$. — a) Les ions V^{3+} se substituent aux ions Co^{2+} dans les sites A et les ions Co^{2+} migrent vers les sites B.

La courbe théorique est la courbe III de la figure 14.

b) Les ions V^{3+} se substituent aux ions Fe^{3+} dans les sites B : la variation du moment magnétique est représentée par la courbe I de la figure 14. Cette hypothèse nous conduit à la limite à un spinelle inverse : ce fait contraire aux précédentes constatations quant à la structure de $\text{V}_2\text{O}_3\text{CoO}$ rend cette supposition improbable ;

3) *à partir de* $a = 1,33$. — Les ions V^{3+} se substituent dans les sites A pour finalement aboutir à une structure désordonnée. Cette substitution se traduit par la courbe de variation des moments II de la figure 14.

La comparaison entre résultats expérimentaux et résultats théoriques fait apparaître les faits suivants :

1) Jusque $a = 1$ les points expérimentaux se situent au-dessus de la courbe théorique. Ce fait peut s'interpréter si l'on considère que le ferrite de cobalt n'est pas idéalement inverse : le moment expérimental de 3,42 μ_{B} est supérieur au moment théorique qui serait pour le spinelle inverse de 3 μ_{B} . La courbe de variation des moments mesurés est toutefois parallèle à la courbe théorique. La diminution du moment avec le taux de substitution permet de conclure à la substitution des ions Fe^{3+} des sites B par des ions V^{3+} .

2) A partir de $a = 1$, nous avons le choix entre deux hypothèses :

a) $m > 0$. Le point expérimental se place dans la zone des produits à structure désordonnée.

b) $m < 0$. Le point expérimental se rattache à la courbe expérimentale tracée en supposant une structure directe.

Comme dans les cas précédents, nous ferons appel aux mesures d'intensité des raies 400 et 220 suivant la méthode de Bertaut pour essayer de déterminer l'hypothèse exacte.

Les résultats expérimentaux et théoriques pour $a = 1,4$ sont groupés dans le tableau suivant :

a	I ₄₀₀ /I ₂₂₀ expérimental	I ₄₀₀ /I ₂₂₀ théorique		
		Direct	Désordonné	Inverse
1,4	1,91	1,90	1,92	1,95

La comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques ne permet pas de conclure que nous avons affaire à un spinelle direct, l'écart entre les valeurs étant trop faible. Cependant nous prendrons $m < 0$ et la courbe expérimentale sera la courbe I_n de la figure 13 par analogie avec les précédents cas.

Comme dans les cas précédents, nous avons passage d'un spinelle inverse à un spinelle direct sans formation intermédiaire d'un état désordonné. Le cas des spinelles mixtes $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{CoO}$ diffère cependant des deux cas précédemment étudiés : nous n'avons pas ici formation d'un angle entre les moments élémentaires des ions placés dans les sites B, la courbe expérimentale restant constamment au-dessus de la courbe théorique. Nos connaissances actuelles sur la structure des spinelles et sur la possibilité d'angles entre moments élémentaires étant encore trop fragmentaires, nous ne pouvons donner aucune explication satisfaisante de ce fait.

La courbe de variation des moments magnétiques en fonction du taux de substitution pour les produits trempés se situe au-dessus de celle correspondant aux produits refroidis lentement. Ce fait s'explique si l'on admet qu'à ce moment on a une structure plus désordonnée, désordre qui se traduira par un moment magnétique plus grand.

Il faut remarquer qu'à partir des valeurs expérimentales des moments magnétiques, nous pouvons tracer la courbe d'équation :

$$5x + y(7 - p) = m + 3a - 3,$$

équation obtenue à partir de la formule générale.

Nous trouvons les valeurs groupées dans le tableau suivant :

a	$5x + y(7 - p)$
0,2	0,65
0,6	0,70
1,0	0,72
1,4	0,75 $m < 0$
	1,65 $m > 0$

Les chiffres obtenus et la courbe représentative (fig. 15) permettent les conclusions suivantes :

a) Le choix de $m < 0$ semble justifié par l'allure générale de la courbe.

b) En prenant $m < 0$ et en extrapolant la courbe jusqu'à $a = 2$ on obtiendrait pour valeur de l'expression $5x + y(7 - p)$ le chiffre de 0,76. Nous savons que V_2O_3CoO est un spinelle direct, donc $x = 0$ et $y = 1$. Nous avons donc :

$$(7 - p) = 0,76,$$

$$p = 6,24 \mu_B,$$

p étant le moment magnétique des ions Co^{2+} dans les sites A, valeur voisine de celle obtenue à partir des mesures de Greenwald, Pickart et Grannis, qui donneraient $6,39 \mu_B$.

CONCLUSIONS. — Les études que nous avons exposées dans ce chapitre nous permettent de poser les conclusions suivantes :

1° Les vanadites de manganèse, de fer et de cobalt sont tous des spinelles « normaux ».

2° Les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt forment avec les vanadites correspondants des solutions solides totales. Les ions V^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B.

3° Dans le cas des spinelles mixtes préparés soit à partir des ferrites et des vanadites de manganèse, soit à partir des ferrites et des vanadites de fer, les valeurs trouvées pour les moments magnétiques impliquent l'existence d'un angle entre les moments ioniques des ions placés dans les sites B.

CHAPITRE IV

Etude de la substitution des ions Fe^{3+} par des ions Ga^{3+} dans les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt.

INTRODUCTION. — La substitution des ions Fe^{3+} dans les ferrites par des ions Ga^{3+} n'a jusqu'ici fait l'objet que de peu de travaux bien que la faible différence existant entre les rayons atomiques de Fe^{3+} (0,67 Å)

et de Ga^{3+} ($0,62 \text{ \AA}$) permette de prévoir *a priori* un remplacement au moins partiel des ions ferriques par les ions galliques. Seul le système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NiO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{NiO}$ a été examiné par Maxwell et Pickart (28) qui ont conclu à l'existence d'une solution solide totale. Nous avons essayé d'apporter une nouvelle contribution à l'étude des ferrites en étudiant la substitution des ions Fe^{3+} dans les ferrites de manganèse, fer et cobalt par des ions Ga^{3+} . Comme notre méthode d'obtention des spinelles mixtes consiste à chauffer à haute température des mélanges en proportions connues de ferrite et de gallate correspondants, nous avons été amené à préparer les gallates de manganèse, de fer et de cobalt et à étudier leurs propriétés cristallographiques. Ce chapitre se divise ainsi en quatre paragraphes :

- 1) Étude des composés du type $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MO}$;
- 2) Étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$;
- 3) Étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{FeO}$;
- 4) Étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{CoO}$.

I. — Étude des composés du type $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MO}$

Greenwald, Pickart et Grannis (25) ont préparé $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{NiO}$ et étudié ses propriétés cristallographiques et magnétiques. $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MgO}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{CdO}$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{ZnO}$ sont également signalés dans la littérature (29). C'est en étudiant la structure de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MgO}$ que Barth et Posnjak (30) ont introduit la notion de spinelle inverse. Nous avons essayé d'apporter notre contribution à la chimie des gallates en préparant les gallates de manganèse, de fer et de cobalt.

Les produits préparés selon la méthode indiquée au chapitre II ont été étudiés par l'analyse aux rayons X.

a) DÉTERMINATION DU SYSTÈME CRISTALLIN. — Les déterminations effectuées tant sur les clichés que sur les dépouillements microphotométriques montrent que tous les composés appartiennent au système cubique à faces centrées du type spinelle. Aucune raie de surstructure n'est visible sur les diagrammes.

b) DÉTERMINATION DU PARAMÈTRE. — Le dépouillement microphotométrique des clichés obtenus avec étalon de NaCl nous donne comme valeurs des paramètres les chiffres suivants :

$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$	$8,435 \text{ \AA} \pm 0,0005$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{FeO}$	$8,363 \text{ \AA} \pm 0,0005$
$\text{Ga}_2\text{O}_3\text{CoO}$	$8,307 \text{ \AA} \pm 0,0005$

c) DÉTERMINATION DU TYPE DE SPINELLE. — Nous avons employé la méthode préconisée par Bertaut (3) et comparé les intensités des raies correspondantes aux plans 400 et 220. Les résultats théoriques et expérimentaux sont groupés dans le tableau suivant :

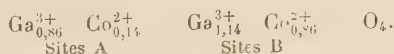
	I ₄₀₀ /I ₂₂₀ calculé pour			I ₄₀₀ /I ₂₂₀ expérimental
	$\lambda = 0$	$\lambda = 0,33$	$\lambda = 0,5$	
Ga ₂ O ₃ MnO	2,64	1,65	1,32	2,30
Ga ₂ O ₃ FeO	2,45	1,62	1,31	1,28
Ga ₂ O ₃ CoO	2,80	1,76	1,36	1,55

λ est la fraction des ions Ga³⁺ dans les sites A.
 $\lambda = 0$ pour un spinelle direct.
 $\lambda = 0,33$ pour un spinelle désordonné.
 $\lambda = 0,5$ pour un spinelle inverse.

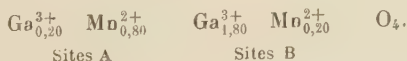
La comparaison des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques permet de tirer les conclusions suivantes :

1) Ga₂O₃FeO appartient au type inverse, la différence observée provient surtout des incertitudes existant sur les valeurs exactes des facteurs de structure.

2) Ga₂O₃CoO est du type inverse bien que la fraction des ions Ga³⁺ existant dans les sites A ne soit pas négligeable. Pour déterminer cette quantité on peut se reporter à la courbe tracée en portant les rapports calculés I₄₀₀/I₂₂₀ en fonction de λ (fig. 16A). On obtient ainsi pour λ la valeur de 0,43. Avec la notation de Néel on aurait pour formule :



3) Ga₂O₃MnO est très proche du type direct. En traçant comme précédemment la courbe I₄₀₀/I₂₂₀ = $f(\lambda)$ (fig. 16B) on obtiendrait : $\lambda = 0,10$. Cette valeur conduirait à la formule :



La théorie de Verwey prévoyait une préférence des ions Ga³⁺ pour les sites A tétraédriques : cette théorie est vérifiée dans le cas du gallate ferreux et du gallate de cobalt, par contre le gallate de manganèse est du type direct en contradiction avec les hypothèses avancées par Verwey. Il semblerait que les ions Mn²⁺ aient des propriétés

particulières et que les composés qui les renferment suivent des règles spéciales. Rappelons que c'est avec les solutions solides $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$ (24) et $\text{V}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$ que l'on observe la formation d'angles entre les directions des moments élémentaires dans les sites B.

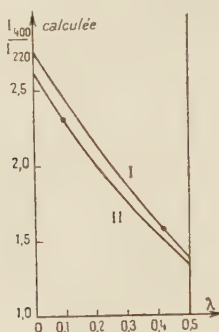


Fig. 16 A.

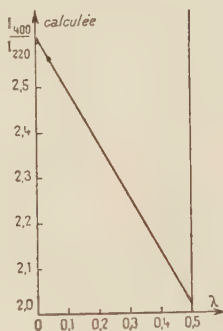
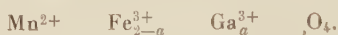


Fig. 16 B.

II. — *Etude du système* $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$.

La substitution des ions Fe^{3+} de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$ par des ions Ga^{3+} n'a pu être étudiée jusqu'à présent, le gallate de manganèse n'étant pas connu. Il semble cependant qu'étant donné la faible différence existant d'une part entre les rayons atomiques de Fe^{3+} et Ga^{3+} , d'autre part entre les paramètres de $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$, qu'une solution solide doit exister entre ces deux composés. Nous avons entrepris d'étudier la série de spinelles mixtes de formule générale :



Nous avons préparé une série de produits avec $a = 0, 2, 0,4, 0,6, 1, 1,4, 1,6, 1,8$.

a) ANALYSE AUX RAYONS X. — Les dépouillements microphotométriques des clichés obtenus nous conduisent à des structures du type spinelle avec variation régulière du paramètre avec la valeur de a . Aucune raie supplémentaire n'est visible sur les diagrammes. Le tableau IV et la courbe de la figure 12 résument nos résultats.

b) ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE. — Les courbes obtenues montrent par leur allure que nous sommes en présence de produits bien cristallisés et de composition bien définie. La température du point de Curie varie régulièrement avec la composition comme le montre la courbe de

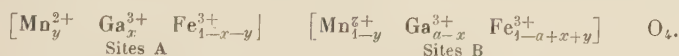
la figure 18 qui traduit graphiquement les résultats groupés dans le tableau IV.

c) MOMENTS MAGNÉTIQUES. — Les mesures de moments magnétiques nous ont donné les valeurs indiquées dans le tableau IV. Nous avons effectué deux séries de mesures : l'une sur des produits ayant subi une trempe à partir de 1 100°, l'autre sur des produits refroidis lentement à partir de 1 100° (10°/minute). Les courbes de la figure 19 traduisent les variations du moment magnétique avec la composition et le traitement thermique.

TABLEAU IV

a	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	295	8,504	5 μ_B	
0,2	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{1,8}^{3+}\text{Ga}_{0,2}^{3+}\text{O}_4$	258	8,503	4,20 »	4,35 μ_B
0,4	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{1,6}^{3+}\text{Ga}_{0,4}^{3+}\text{O}_4$	202	8,498		
0,6	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{1,4}^{3+}\text{Ga}_{0,6}^{3+}\text{O}_4$	153	8,496	2,26 »	2,60 »
0,8	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{1,2}^{3+}\text{Ga}_{0,8}^{3+}\text{O}_4$				
1	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_1^{3+}\text{Ga}_1^{3+}\text{O}_4$	— 50	8,487	0,55 »	0,83 »
1,4	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{Ga}_{1,4}^{3+}\text{O}_4$	— 76	8,475	1,00 »	0,65 »
1,6	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{Ga}_{1,4}^{3+}\text{O}_4$		8,464		
1,8	$\text{Mn}^{2+}\text{Fe}_{0,8}^{3+}\text{Ga}_{1,2}^{3+}\text{O}_4$		8,450		
2	$\text{Mn}^{2+}\text{Ga}_2^{3+}\text{O}_4$		8,435		

Ces résultats mettent en évidence l'existence d'une solution solide totale entre $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO}$ et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$. Les différents termes de cette solution solide auront pour formule générale :



Le problème se pose de déterminer les coefficients x et y . Les résultats des mesures de moments peuvent dans une certaine mesure expliquer les phénomènes de substitution.

En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B, le moment magnétique moléculaire sera donné par :

$$m = m_B - m_A,$$

$$m = 5 - 5a + 10x,$$

en supposant que :

$$(g_{\text{Fe}^{3+}})_A = (g_{\text{Fe}^{3+}})_B. \quad (1)$$

$$(g_{\text{Mn}^{2+}})_A = (g_{\text{Mn}^{2+}})_B. \quad (2)$$

Rappelons que ces hypothèses déjà faites dans le cas du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{V}_2\text{O}_3\text{MnO}$ ont été vérifiées. Les ions Ga^{3+} ne sont pas porteurs et n'interviennent pas dans le moment.

Pour le tracé de la courbe théorique supposons $x = 0$. Cette hypothèse semble, *a priori*, ne pas correspondre à la réalité. Plusieurs

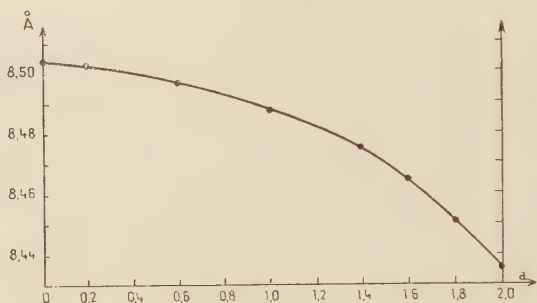


Fig. 17.

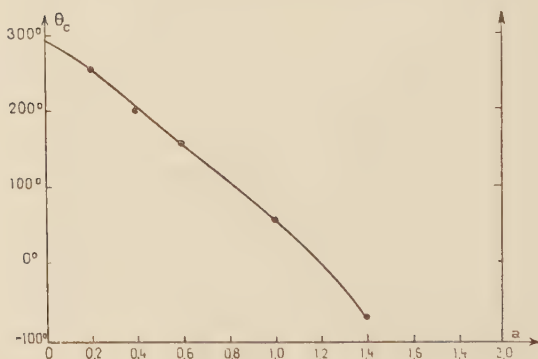


Fig. 18.

auteurs (31) (32) (33) affirment en effet que les ions Ga^{3+} ont une préférence marquée pour les sites A ; cependant nous savons que $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$ a une structure presque directe.

Dans la comparaison entre résultats expérimentaux et résultats théoriques nous allons considérer deux cas suivant la valeur de a :

1) $a < 1$. — La courbe expérimentale suit la courbe théorique bien qu'étant située légèrement au-dessus. Les ions Ga^{3+} se placent donc

bien dans les sites B en se substituant aux ions Fe^{3+} présents. Le fait que les valeurs expérimentales soient supérieures aux chiffres théoriques s'explique par le fait qu'une fraction des ions Ga^{3+} se substitue également aux ions Fe^{3+} dans les sites A, x n'est pas rigoureusement égal à 0.

2) $a > 1$. — Deux hypothèses se présentent suivant le signe adopté pour m :

a) $m < 0$. La courbe expérimentale suit la courbe théorique pour aboutir à un spinelle sensiblement direct.

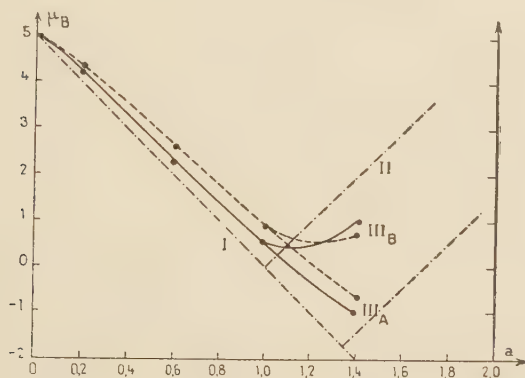


Fig. 19.

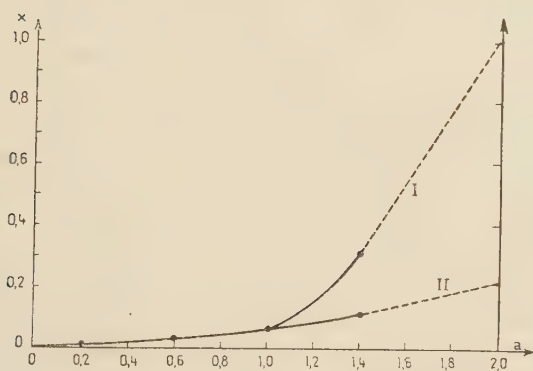


Fig. 20.

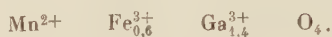
b) $m > 0$. La courbe remonte et pour $a = 2$ apparaîtrait un spinelle sensiblement inverse.

Ces deux hypothèses sont nettement illustrées par la courbe qui donne les valeurs de x en fonction de a (fig. 20). D'après la formule générale où l'on prend pour m les valeurs expérimentales :

Pour $m_{1,4} > 0$ x tend vers 1 soit un spinelle inverse.

Pour $m_{1,4} < 0$ x tend vers 0,2 qui se trouve être la valeur trouvée pour $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$, valeur calculée à partir des intensités de raies.

Il semble donc logique de prendre une valeur négative pour m lorsque $a = 1,4$. Nous avons essayé de confirmer ce choix en étudiant par rayons X la structure du composé :



Le tableau suivant résume nos résultats :

a	I_{400}/I_{220} calculé pour			I_{400}/I_{220} mesuré
	$\lambda = 0$	$\lambda = 0,33$	$\lambda = 0,5$	
1,4	2,63	2,22	2,03	2,56

La comparaison entre résultat expérimental et chiffres théoriques permet de conclure que le spinelle mixte considéré est presque idéalement normal. Il est à noter que si l'on trace la courbe (16B) de variation du rapport d'intensité des raies 400 et 220 en fonction de λ et qu'on y reporte la valeur expérimentale, on trouve $\lambda = 0,06$, soit donc $x = 0,12$, valeur en bon accord avec celle que nous donne la courbe tracée à partir des moments magnétiques en adoptant pour m une valeur négative pour 1,4.

La connaissance de x nous permet de donner comme formule aux spinelles préparés :

a	Formule			
0,2	$[\text{Fe}_{0,98}^{3+} \text{ Ga}_{0,02}^{3+}]$	$[\text{Fe}_{0,32}^{3+} \text{ Ga}_{0,18}^{3+} \text{ Mn}_1^{2+}]$		O_4
0,6	$[\text{Fe}_{0,97}^{3+} \text{ Ga}_{0,03}^{3+}]$	$[\text{Fe}_{0,43}^{3+} \text{ Ga}_{0,57}^{3+} \text{ Mn}_1^{2+}]$		O_4
1,0	$[\text{Fe}_{0,95}^{3+} \text{ Ga}_{0,05}^{3+}]$	$[\text{Fe}_{0,05}^{3+} \text{ Ga}_{0,95}^{3+} \text{ Mn}_1^{2+}]$		O_4
1,4	$[\text{Fe}_{0,60}^{3+} \text{ Ga}_{0,40}^{3+} \text{ Mn}_{0,3}^{2+}]$ Sites A	$[\text{Ga}_{1,3}^{3+} \text{ Mn}_{0,7}^{2+}]$ Sites B		O_4

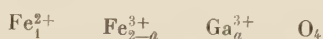
En conclusion on peut affirmer que les ions Ga^{3+} jusque $a = 1$ se substituent presque totalement aux ions Fe^{3+} dans les sites B. Ils se substituent ensuite aux ions Mn^{2+} dans les sites B avec passage des ions Mn^{2+} dans les sites A. Dans le cas particulier du système

$\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$, les ions Ga^{3+} ne manifestent donc pas une préférence marquée pour les sites A mais tout au contraire se placent préférentiellement dans les sites B.

La courbe de variation des moments magnétiques des produits trempés se situe au-dessus de celle correspondant aux moments des produits refroidis lentement. Ce fait s'interprète facilement par l'existence d'un certain désordre à haute température, désordre qui cause une augmentation de x d'où accroissement du moment magnétique.

III. — *Étude du système* $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{FeO} - \text{Fe}_2\text{O}_3\text{FeO}$.

La substitution des ions Fe^{3+} dans la magnétite par des ions Ga^{3+} n'a pas encore été étudiée. Nous avons tenté cette étude et pour ce, avons préparé une série de composés de formule générale :



La faible différence existant entre les rayons ioniques de Ga^{3+} et Fe^{3+} et le voisinage des paramètres de Fe_3O_4 et de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{FeO}$, permet de supposer l'existence d'une solution solide au moins partielle entre ces deux spinelles.

Par recuit à 1100° de mélanges en proportions connues de Fe_3O_4 et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{FeO}$, nous avons préparé une série de produits avec $a = 0,2, 0,4, 0,6, 1, 1,2, 1,4, 1,6$.

a) ANALYSE AUX RAYONS X. — Le dépouillement des clichés conduit à des structures du type spinelle avec variation du paramètre suivant la valeur de a . Aucune raie supplémentaire n'apparaît sur ces diagrammes. Le tableau V et la courbe de la figure 21 résument nos résultats.

b) ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE. — Les produits préparés conduisent à l'obtention de courbes présentant un point de Curie bien net et réversible.

L'allure générale de ces courbes correspond à celle de produits de composition bien définie et bien cristallisés. La température du point de Curie varie de façon régulière avec a comme le montre la courbe de la figure 22. Les résultats numériques sont groupés dans le tableau V.

c) DÉTERMINATION DES MOMENTS MAGNÉTIQUES. — Deux séries de mesure ont été faites : l'une sur des produits ayant subi un refroidissement lent à partir de 1100° , l'autre sur des produits ayant été trempés à l'eau à partir de 1100° . Le tableau V et les courbes de la figure 23 résument nos résultats.

TABLEAU V

α	Formule	Point de Curie en degrés C	Paramètre en Å	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_2^{3+}\text{O}_4$	575	8,382	4,14 μ_B	
0,2	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_{1,8}^{3+}\text{Ga}_{0,2}^{3+}\text{O}_4$	505	8,378	4,35 "	4,31 μ_B
0,4	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_{1,6}^{3+}\text{Ga}_{0,4}^{3+}\text{O}_4$	440			
0,6	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_{1,4}^{3+}\text{Ga}_{0,6}^{3+}\text{O}_4$	370	8,372	4,68 "	4,60 "
1	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_1^{3+}\text{Ga}_1^{3+}\text{O}_4$	200	8,368	4,67 "	4,57 "
1,4	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_0^{3+}\text{Ga}_{1,6}^{3+}\text{O}_4$		8,366	3,74 "	3,75 "
1,6	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{Ga}_{1,6}^{3+}\text{O}_4$	— 60			
2	$\text{Fe}_1^{2+}\text{Ga}_2^{3+}\text{O}_4$		8,363		

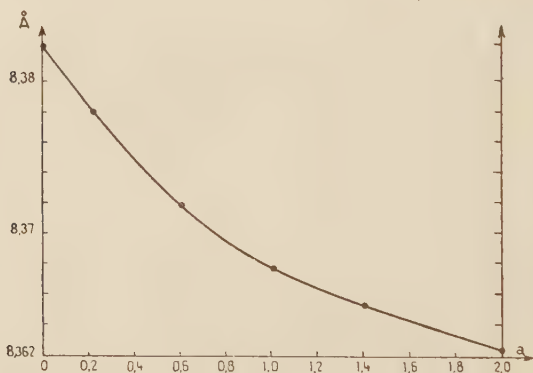


Fig. 21.

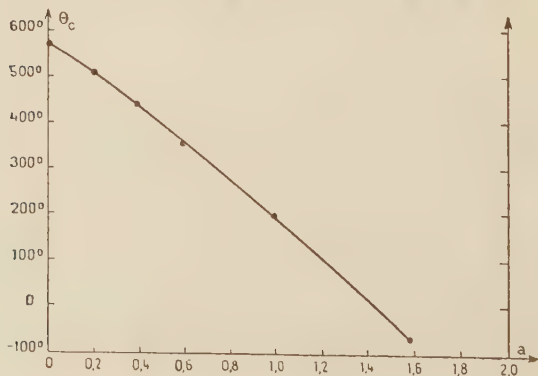


Fig. 22.

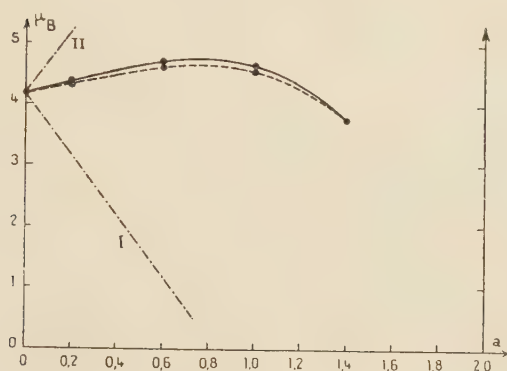
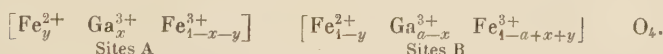


Fig. 23.

Les résultats fournis tant par l'analyse aux rayons X que par l'analyse thermomagnétique mettent en évidence l'existence d'une solution solide totale entre Fe_3O_4 et $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{FeO}$, cette formation de spinelles mixtes s'accompagne d'une variation régulière du paramètre et de la température du point de Curie avec le taux de substitution.

Ces deux méthodes d'analyse ne nous fournissent aucun renseignement quant à la position des atomes dans la maille : nous ne pouvons déterminer celle-ci que par les mesures des moments magnétiques.

La formule générale de nos spinelles mixtes est :



Le moment magnétique, en supposant un antiparallélisme complet entre les moments des ions des sites A et B et entre les moments des ions à l'intérieur de chaque type de site, sera donné par la formule :

$$m = m_B - m_A$$

$$m = 4 + 10x + 2y - 5a$$

en supposant :

$$(g_{\text{Fe}^{2+}})_A = (g_{\text{Fe}^{2+}})_B = (g_{\text{Fe}^{3+}})_A = (g_{\text{Fe}^{2+}})_B = 2.$$

Les ions Ga^{3+} non porteurs n'interviennent pas.

Nous allons tracer les courbes théoriques obtenues à partir de la formule générale en supposant :

1) $x = 0, y = 0$. — Les ions Ga^{3+} se substituent uniquement dans les sites B. La courbe représentative de la variation du moment avec le taux de substitution sera la courbe I de la figure 23.

2) $y = 0$, $x = a$. — Les ions Ga^{3+} se substituent uniquement dans les sites A. La formule est de la forme :

$$m = 4 + 4a.$$

La courbe représentative est la courbe II de la figure 23.

La comparaison entre résultats expérimentaux et théoriques permet les conclusions suivantes :

1) *Jusque* $a = 0,8$, on a substitution des ions Ga^{3+} à la fois dans les sites A et dans les sites B : la courbe expérimentale a une pente faible mais elle se situe néanmoins en dessous de la courbe théorique I tracée en supposant que tous les ions Ga^{3+} se placent en A.

2) *A partir de* $a = 0,8$, la courbe a une pente négative : les ions Ga^{3+} se substituent préférentiellement dans les sites B. La courbe tend d'ailleurs à devenir parallèle à la courbe théorique II tracée en supposant que tous les ions Ga^{3+} se placent en B.

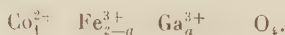
Les courbes de variation du paramètre et de la température du point de Curie ne présentant aucun point d'inflexion qui indiquerait une migration d'un ion d'un site à l'autre au cours de la substitution nous pouvons conclure que les ions Ga^{3+} se substituent initialement préférentiellement dans les sites A aux ions Fe^{3+} ; à partir d'une valeur de l'ordre de 1,2, la substitution des ions Ga^{3+} se fait presque uniquement dans les sites B, la courbe de variation du moment devient parallèle à la courbe théorique.

La proximité des facteurs de structure de Fe^{3+} et de Ga^{3+} ne permet pas de calculer à partir des intensités de raies la répartition de chaque phase : aucune formule comme dans le cas du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{MnO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{MnO}$ ne peut être proposée.

La courbe représentant les variations des moments magnétiques des produits trempés se situe sous celle correspondant aux produits refroidis lentement. Ce fait s'explique par un état désordonné à haute température, état qui faciliterait la substitution des ions Ga^{3+} dans les sites B, d'où baisse du moment magnétique global.

IV. — Étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{CoO}$.

Le gallate de cobalt n'a jamais été préparé jusqu'à présent, par suite l'étude de sa solution solide avec le ferrite de cobalt n'a jamais été entreprise. Il semble cependant possible de prévoir l'existence d'une telle solution solide : les rayons atomiques des ions Fe^{3+} et Ga^{3+} sont voisins et les paramètres du ferrite et du gallate de cobalt sont du même ordre de grandeur. Nous avons entrepris l'étude de ce système dont la formule générale pour les différents termes est de la forme :



Une série de composés avec $\alpha = 0,2, 0,4, 0,6, 0,8, 1, 1,2, 1,4, 1,6$ a été préparée.

a) ANALYSE AUX RAYONS X. — Les dépouillements microphotométriques des diagrammes obtenus avec étalon de NaCl permettent de constater que :

— tous les produits préparés possèdent la structure spinelle. Aucune raie supplémentaire n'est visible sur les diagrammes ;

— le paramètre cristallin varie régulièrement avec la composition comme le montrent la courbe de la figure 24 et le tableau VI qui résume nos résultats.

b) ANALYSE THERMOMAGNÉTIQUE. — Toutes les courbes obtenues présentent les caractéristiques de celles correspondant à des produits bien cristallisés et de composition bien définie. La température du point de Curie varie régulièrement avec α . Le tableau VI résume les résultats obtenus et la courbe XXV en donne la représentation graphique.

c) MOMENTS MAGNÉTIQUES. — Nous avons effectué deux séries de mesure : l'une sur des produits ayant subi un refroidissement lent à partir de $1\ 100^{\circ}$ (1° par minute), l'autre sur des produits trempés à l'eau à partir de $1\ 100^{\circ}$.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau VI et les courbes de la figure 26 et montrent les variations du moment magnétique en fonction du taux de substitution et du traitement thermique.

TABLEAU VI

α	Formule	Paramètre en Å	Point de Curie en degrés C	Moments magnétiques	
				Refroidissement lent	Trempe
0	$\text{Fe}_2^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,367	520	3,42 μ_B	
0,2	$\text{Fe}_{1,8}^{3+}\text{Ga}_{0,2}^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,370	448	3,99 "	3,85 μ_B
0,4	$\text{Fe}_{1,6}^{3+}\text{Ga}_{0,4}^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,373	384	4,17 "	4
0,6	$\text{Fe}_{1,4}^{3+}\text{Ga}_{0,6}^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,375	331	4,25 "	4,07
0,8	$\text{Fe}_{1,2}^{3+}\text{Ga}_{0,8}^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,371	276		
1	$\text{Fe}_1^{3+}\text{Ga}_1^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,361	194	3,85 "	3,67
1,2	$\text{Fe}_{0,8}^{3+}\text{Ga}_{1,2}^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,352	125	3,17 "	3,04
1,4	$\text{Fe}_{0,6}^{3+}\text{Ga}_{1,4}^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,343	42	2,01 "	2,06
1,6	$\text{Fe}_{0,4}^{3+}\text{Ga}_{1,6}^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,332	— 47		
2	$\text{Ga}_2^{3+}\text{Co}_1^{2+}\text{O}_4$	8,307			

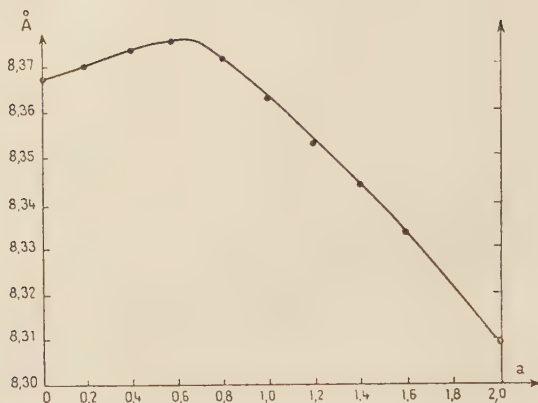


Fig. 24.

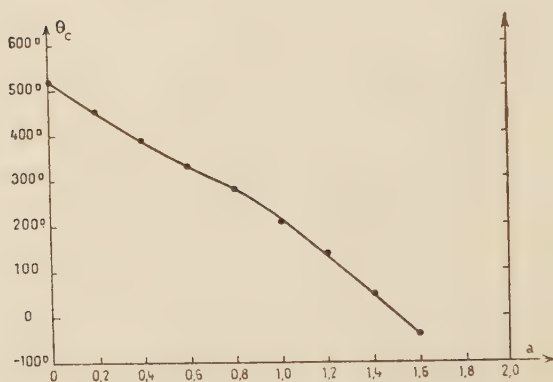


Fig. 25.

a) *Analyse aux rayons X.* — La courbe de variation du paramètre en fonction de la composition passe par un maximum pour $0,6 < a < 0,8$. Cette augmentation initiale du paramètre avec la composition est probablement due à un passage des ions Co^{2+} des sites A vers les sites B, passage qui peut être occasionné pour la substitution des ions Ga^{3+} dans les sites A.

b) *Analyse thermomagnétique.* — La courbe de variation de la température de Curie en fonction du taux de substitution présente elle aussi un changement d'allure pour une valeur de a comprise entre 0,6 et 0,8. Ce fait peut s'expliquer si l'on considère que, d'après la théorie de Néel, la température de Curie est fonction de α et β , qui sont les fractions d'ions magnétiques dans les sites A et B.

Un changement dans la pente de la courbe se produira par exemple si tout d'abord β croît et α décroît puis que α croît et β croît. Cette inter-

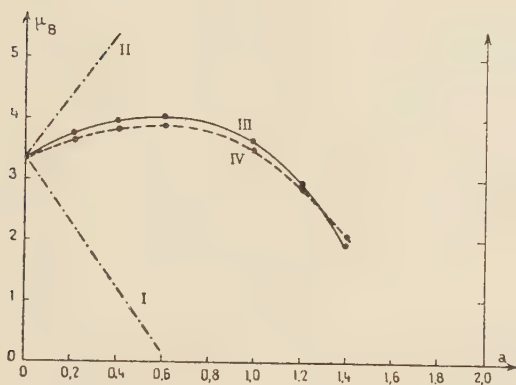


Fig. 26.

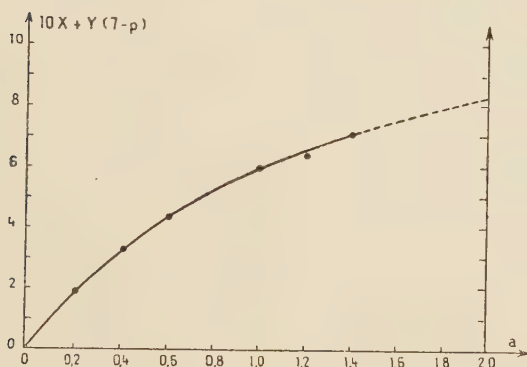
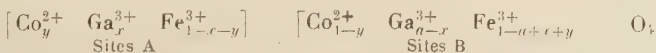


Fig. 27.

prétation se justifie si on admet celle donnée pour expliquer les variations du paramètre. Initialement les ions Co^{2+} migrent de A en B, donc β croît, ensuite on a une décroissance régulière du paramètre; les ions Ga^{3+} se substituent dans un seul site, donc un des termes α ou β reste constant, l'autre décroît. On doit donc observer un changement de pente dans la courbe traduisant les variations de la température de Curie en fonction de la composition.

c) *Moments magnétiques.* — La courbe de variation du moment magnétique avec a doit nous permettre de préciser la répartition ionique dans le réseau cristallin. La formule générale des différents termes de la série peut s'écrire :



En supposant un antiparallélisme complet entre les moments des

ions dans les sites B et A et entre les moments des ions à l'intérieur des sites, nous avons :

$$\begin{aligned} m &= m_B - m_A, \\ m &= 3 + 10x + y(7 - p), \end{aligned}$$

en supposant comme précédemment :

$$(g_{\text{Fe}^{3+}})_A = (g_{\text{Fe}^{3+}})_B,$$

et en posant :

$$\begin{aligned} (m_{\text{Co}^{2+}})_B &= 3, \\ (m_{\text{Co}^{2+}})_A &= p, \end{aligned}$$

rappelons que $p = 6,3g_{\text{B}}$ si on prend pour $(g_{\text{Co}^{2+}})_A$ la valeur de 4,26 trouvée par Greenwald, Pickart et Grannis (25).

Nous allons pouvoir tracer les courbes théoriques suivantes :

1) *Posons $x = 0$ et $y = 0$.* — En prenant pour valeur de $(m_{\text{Co}^{2+}})_B$ notre valeur expérimentale 3,42, nous obtenons la courbe I avec une baisse progressive du moment magnétique, baisse due à la substitution des ions Ga^{3+} aux ions Fe^{3+} dans les sites B uniquement.

2) *Posons $x = a$ et $y = 0$.* — Nous obtenons la courbe II avec substitution des ions Ga^{3+} aux ions Fe^{3+} dans les sites A et accroissement du moment magnétique avec le taux de substitution.

La comparaison des résultats expérimentaux aux résultats théoriques permet les conclusions suivantes :

a) Jusqu'à une valeur de a voisine de 0,7 le moment magnétique croît avec le taux de substitution. Ce fait s'explique par la substitution des ions Fe^{3+} dans les sites A par les ions Ga^{3+} .

Cependant les ions Ga^{3+} ne se placent pas entièrement dans les sites A, la courbe expérimentale se situe nettement en dessous de la courbe théorique : il faut donc admettre qu'une partie des ions Ga^{3+} se place dans les sites A et une autre fraction dans les sites B.

b) A partir de $a = 0,7$, le moment magnétique décroît avec le taux de substitution croissant. La courbe de variation du moment tend à devenir parallèle à la courbe théorique I. Cette baisse du moment s'explique par une substitution des ions Ga^{3+} aux ions Fe^{3+} dans les sites B.

A partir des valeurs expérimentales des moments magnétiques, on peut tracer la courbe :

$$10x + y(7 - p) = f(a),$$

en extrapolant cette courbe (fig. 27) jusque $a = 2$, on obtient pour $10x + y(7 - p)$ une valeur de 8,7-8,8, aux erreurs d'extrapolation

près. Cette valeur peut théoriquement se retrouver à partir de la formule de $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{CoO}$ où nous avons donné $x=0,86$ et $y=0,14$. On obtient avec $p=6,39$: $10x + y(7-p) = 8,67$, valeur très proche de celle obtenue par extrapolation de la courbe obtenue à partir des moments magnétiques expérimentaux. Ce fait justifie :

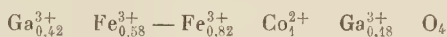
1) La formule proposée pour $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{CoO}$ et obtenue à partir des données de spectrographie par rayons X.

2) Le moment de 6,39 adopté pour valeur du moment de l'ion Co^{2+} placé dans les sites A.

La courbe obtenue pour les produits trempés se situe en dessous de celle tracée pour les produits ayant subi un refroidissement lent. Ce fait s'explique facilement si l'on admet qu'à haute température l'agitation thermique fait croître x et y , ce qui se traduit par une baisse du moment magnétique.

En conclusion, dans le cas du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{CoO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{CoO}$, nous admettons, d'après les résultats obtenus par analyse aux rayons X, analyse thermomagnétique et détermination des moments :

a) Les ions Ga^{3+} se placent initialement dans les sites A et dans les sites B. Il est probable que dans les sites A ils prennent la place des ions Co^{2+} qui migrent vers les sites B. Cette hypothèse basée sur la variation du paramètre ne peut être vérifiée. La méthode de Bertaut ne peut être employée, les variations du rapport des intensités des raies 400 et 220 sont trop faibles pour permettre une conclusion définitive (ce rapport passerait de 1,45 à 1,54 pour les formules) :



et :



formules qui vérifient la relation :

$$10x + 0,61y = 4,25 \quad (a=0,6).$$

b) Pour des valeurs de a supérieures à 0,6 les ions Ga^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B.

Ces résultats se rapprochent de ceux obtenus par Maxwell et Piccart (28) dans leur étude du système $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NiO} - \text{Ga}_2\text{O}_3\text{NiO}$ et montrent que, bien qu'une partie des ions Ga^{3+} se place initialement dans les sites A, on ne peut dire que les ions Ga^{3+} aient une préférence marquée pour ces sites, la fraction d'ions Ga^{3+} se plaçant dans les sites B n'étant pas négligeable.

CONCLUSIONS. — Les résultats des recherches que nous avons exposés dans ce chapitre permettent d'établir que :

- 1° Les gallates de fer, de manganèse, de cobalt sont du type spinelle.
- 2° Le gallate de fer est un spinelle inverse.

3° Le gallate de cobalt est également presque totalement inverse.

4° Le gallate de manganèse est très proche du type direct.

5° Les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt forment avec les gallates correspondants des solutions solides totales. Les ions Ga^{3+} se substituent initialement aux ions Fe^{3+} dans les sites A dans le cas des spinelles mixtes formés entre ferrite de cobalt et gallate de cobalt et aussi entre ferrite de fer et gallate de fer. Dans le cas des solutions solides entre ferrite de manganèse et gallate de manganèse, les ions Ga^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Nous avons dans ce travail montré en utilisant les méthodes d'analyse aux rayons X, d'analyse thermomagnétique et de détermination des moments magnétiques :

1° Que les vanadites de manganèse, de fer et de cobalt appartiennent tous au type spinelle normal.

2° Que les gallates de fer et de cobalt sont des spinelles inverses mais que le gallate de manganèse est un spinelle presque normal.

3° Que des solutions solides totales se forment entre ferrites de manganèse, de fer et de cobalt et les vanadites correspondants : dans les spinelles mixtes préparés les ions V^{3+} se placent préférentiellement dans les sites B. Dans le cas des systèmes ferrite de manganèse-vanadite de manganèse et ferrite de fer-vanadite de fer, l'existence d'un angle entre les moments ioniques des ions placés dans les sites B semble probable : les valeurs trouvées par les mesures de moments magnétiques s'interprètent par cette hypothèse.

4° Que des solutions solides totales se forment entre les ferrites de manganèse, de fer et de cobalt et les gallates correspondants. Dans les spinelles mixtes préparés, les ions Ga^{3+} se substituent d'abord aux ions Fe^{3+} dans les sites A dans les systèmes ferrite de fer-gallate de fer et ferrite de cobalt-gallate de cobalt puis se placent dans les sites B. Dans le cas du système ferrite de manganèse à gallate de manganèse, les ions Ga^{3+} se placent uniquement dans les sites B.

5° Que dans le cas des systèmes ferrite de cobalt-vanadite de cobalt et ferrite de cobalt-gallate de cobalt, l'extrapolation de nos résultats confirme la valeur de 4,26 trouvée par divers auteurs pour le facteur gyromagnétique de l'ion Co^{2+} lorsqu'il est placé dans les sites A.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) W. H. BRAGG. — *Nature*, 1915, **95**, 561; *Phil. Mag.*, 1915, **30**, 305-315.
- (2) S. NISHIKAWA. — *Proc. Tokyo math. Phys. Soc.*, 1915, **8**, 199-209.
- (3) F. BERTAUT. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1950, **230**, 213.

- (4) A. GUINIER. — *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, 2^e éd., 1956.
- (5) E. J. W. VERWEY et E. L. HEILMANN. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.
- (6) F. A. KRÖGER. — *Thèse Amsterdam*, 1940, 104.
- (7) G. E. KIMBALL. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 188.
- (8) L. NEEL. — *Ann. Phys.*, 1948, **3**, 137, 198.
- (9) E. W. GORTER. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1950, **230**, 192-194; *Nature*, 1950, **165**, 798-800.
- (10) C. GUILLAUD et H. CREVEAUX. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1950, **230**, 1256-1258, 1458-1460.
- (11) R. PAUTHENET. — *C. R. Acad. Sci., Fr.*, 1950, **230**, 1842-1843; *Ann. Phys.*, 1952, **7**, 710-757.
R. PAUTHENET et L. BORCHIROL. — *J. Phys. Radium*, 1951, **12**, 249-251.
- (12) P. WEISS et R. FORRER. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 279-374.
- (13) S. L. SNOCK. — *New Developments of Magnetic Materials*. Amsterdam, 1947, 99.
- (14) Y. YAFET et C. KITTEL. — *Phys. Rev.*, 1952, **87**, 290-294.
- (15) K. F. NIESSEN. — *Physica*, 1951, **17**, 1033-1057; 1952, **18**, 449-468; 1953, **19**, 445-450, 1035-1045, 1127-1132.
- (16) G. CHAUDRON. — *Ann. de Chim.*, 1921, **9**, 16, 276; *C. R. Acad. Sci.*, 1921, **172**, 152.
- (17) J. BÉNARD. — *Thèse Paris*, 1939, 13.
- (18) A. GUINIER. — *Théorie et technique de la Radiocristallographie*, 2^e éd., 1956.
- (19) P. WEISS et R. FORRER. — *Ann. Phys.*, 1929, **12**, 279.
- (20) ANDRIEUX et BOZON. — *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 565.
- (21) RUDORFF et REUTER. — *Z. anorg. Chem.*, 1947, **253**, 177.
- (22) RUDORFF, WALTER et BECKER. — *Z. anorg. Chem.*, 1956, **285**, 287.
- (23) G. DASCOLA. — *Z. Krist.*, 1939, **100**, 538.
- (24) E. W. GORTER. — *Saturation Magnetization and crystal Chemistry of ferrimagnetic oxides. Thèse Leyde*, 1954, Philips Res. Rep.
- (25) S. GREENWALD, S. J. PICKART et F. H. GRANNIS. — *J. of chem. Phys.*, 1954, **22**, 9, 1600.
- (26) A. ABRAGAM et M. H. L. PRYCE. — *Proc. Roy. Soc., London*, 1951, A **206**, 173.
- (27) B. BLEANEY et D. J. E. INGRAM. — *Nature*, 1949, **164**, 116; *Proc. Roy. Soc., London*, 1951, A **208**, 143.
- (28) L. R. MAXWELL et S. J. PICKART. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1120-1126.
- (29) R. F. G. WYCKOFF. — *Crystal Structures*. New York, 1951.
- (30) T. W. W. BARTH et E. POSNJAK. — *Z. Krist.*, 1932, **82**, 348.
- (31) F. MACHATSCHKI. — *Z. Krist.*, 1932, **82**, 348.
- (32) E. J. W. VERWEY et E. L. HEILMANN. — *J. Chem. Phys.*, 1947, **15**, 174.
- (33) L. R. MAXWELL et S. J. PICKART. — *Phys. Rev.*, 1953, **92**, 1120-1126.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Propriétés et structure du sulfure de fer FeS
et de ses solutions solides.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 23 février 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

JEAN SARRAILH.

